

550,017

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年10月14日 (14.10.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/087775 A1

(51)国際特許分類: C08F 210/06, C08L 23/10, C08J 5/18, C07C 17/00, C08F 4/64, B32B 27/32 // (C08F 210/06, 210:08), C07F 7/00

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/016972

(22)国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2003-90161 2003年3月28日 (28.03.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 池永 成伸 (IKE-NAGA, Shigenobu) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 岡田 圭司 (OKADA, Keiji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 高安 裕 (TAKAYASU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 井上 則英 (INOUE, Norihide) [JP/JP]; 〒299-0108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 広田 成俊 (HIROTA, Naritoshi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦

580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 兼吉 寛矛 (KANEYOSHI, Hiromu) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 船谷 宗人 (FUNAYA, Munehito) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 川合 浩二 (KAWAI, Koji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 川原 信夫 (KAWAHARA, Nobuo) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 古城 真一 (KOJOH, Shinichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 柏 典夫 (KASHIWA, Norio) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森 亮二 (MORI, Ryoji) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74)代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒141-0031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AU, CN, JP, KR, SG, US.

(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (BE, DE, FR, GB, IT).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: PROPYLENE COPOLYMER, POLYPROPYLENE COMPOSITION, USE THEREOF, TRANSITION METAL COMPOUNDS, AND CATALYSTS FOR OLEFIN POLYMERIZATION

(54)発明の名称: プロピレン系共重合体、ポリプロピレン組成物およびその用途、ならびに遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒

(57)Abstract: The invention provides a propylene/1-butene random copolymer excellent in flexibility, impact resistance, heat resistance, and low-temperature heat sealability; a polypropylene composition containing the copolymer; sheet made from the composition; and composite films each comprising a (stretched) film and a layer made from the above composition. The copolymer comprises 60 to 90 mole % of propylene units and 10 to 40 mole % of 1-butene units and has a triad isotacticity of 85 to 97.5 %, a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 1 to 3, a limiting viscosity of 0.1 to 12dL/g, and a melting point (Tm) of 40 to 120°C, Tm and 1-butene unit content (M mole %) satisfying the relationship:  $146\exp(-0.022M) \geq Tm \geq 125\exp(-0.032M)$ . The invention also provides transition metal compounds useful as the catalyst component for olefin polymerization, and catalysts for olefin polymerization containing the transition metal compounds.

[続葉有]

WO 2004/087775 A1



## (57) 要約:

柔軟性、耐衝撃性、耐熱性および低温ヒートシール性に優れたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体、該共重合体を含むポリプロピレン組成物、該組成物からなるシート、(延伸)フィルムおよび前記組成物からなる層を有する複合フィルムを提供しようとするものであって、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、プロピレン単位を60～90モル%、1-ブテン単位を10～40モル%含有し、トリアッドアイソタクティシティーが85%以上97.5%以下、分子量分布( $M_w/M_n$ )が1～3の範囲、極限粘度が0.1～1.2 dl/g、融点( $T_m$ )が40～120°C、 $T_m$ と1-ブテン単位含量M(モル%)とが

$$1.46 \exp(-0.022M) \leq T_m \leq 1.25 \exp(-0.032M)$$

また、オレフィン重合用触媒成分として有用な遷移金属化合物、該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒も提供する。

## 明細書

プロピレン系共重合体、ポリプロピレン組成物およびその用途、ならびに遷移金属化合物、オレフィン重合用触媒

5

## 技術分野

本発明は、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体、プロピレン系エラストマー、上記プロピレン・1-ブテンランダム共重合体を含むポリプロピレン組成物、該ポリプロピレン組成物からなるシート、フィルムおよび延伸フィルム、該ポリプロピレン組成物からなる層を有するポリプロピレン複合フィルムに関する。

また、本発明はオレフィン重合用触媒成分として有用かつ新規な特定の構造を有する遷移金属化合物、当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒に関する。

さらに、本発明は、ポリオレフィン樹脂組成物に関し、更に詳しくは、特定のプロピレン系重合体と特定のエラストマーとからなるポリオレフィン樹脂組成物に関する。

## 背景技術

従来よりポリプロピレンは、剛性、耐熱性、透明性などに優れた熱可塑性成形材料として広く利用されている。このポリプロピレンは、柔軟性および耐衝撃性には劣るので、通常ポリプロピレンに軟質ゴム成分を配合している。このようにポリプロピレンに軟質ゴム成分を配合すると、柔軟性および耐衝撃性が改善されたポリプロピレン組成物が得られるが、一方耐熱性が低下してしまうという問題点があった。またこのようなポリプロピレン組成物は、低温ヒートシール性の向上も望まれている。

このため柔軟性および耐衝撃性に優れるとともに耐熱性および低温ヒートシール性にも優れたポリプロピレン組成物の出現が望まれていた。

また結晶性ポリプロピレンは、引張強度、剛性、表面硬度、耐衝撃強度などの機械特性、光沢性、透明性などの光学特性、あるいは無毒性、無臭性などの食品衛生性などに優れており、特に食品包装の分野に広く利用されている。この結晶性ポリプロピレンフィルムは、ヒートシール温度まで加熱すると収縮してしまい、このフィルム単層ではヒートシールすることが困難である。このため結晶性ポリプロピレンフィルムには、通常ヒートシール層が設けられており、このヒートシール層は、一般的に低密度ポリエチレン、プロピレン・エチレンランダム共重合体などのポリマーで形成されている。

ところでこのようなヒートシール層を形成するポリマーには、(1) 基材（結晶性ポリプロピレンフィルム）よりもかなり低温でヒートシールすることができること、(2) ヒートシール強度に優れていること、ヒートシール強度の経時変化が少ないこと、(3) 基材との密着性に優れていること、(4) 基材と同等あるいはそれ以上に透明性に優れていること、(5) 貯蔵時にブロッキングを生じないこと、(6) 製袋装置、充填包装治具に粘着しないこと、(7) 耐スクラッチ性に優れていることなどの性能が要求される。

しかしながら従来公知のヒートシール材料はこれら性能を全て満たしているとはいえず、たとえば上記の低密度ポリエチレンは低温でヒートシールすることはできるが、ヒートシール強度、基材との密着性および透明性に劣り、さらに包装治具などに粘着しやすいなどの問題点がある。

またプロピレン・エチレンランダム共重合体は、上記の性能(2)～(7)を満たしているが、(1)を満たしておらず、プロピレン・エチレンランダム共重合体をヒートシール層とするポリプロピレン複合フィルムは、ヒートシール温度巾が狭い。このためこの複合フィルムを自動包装機、自動製袋機などによりヒートシールする際には、ヒートシール温度を厳密に管理しなくてはならないという問題点がある。さらにプロピレン・エチレンランダム共重合体とエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体とのブレンド物をヒートシール材料として用いることも提案されているが、このブレンド物は、プロピレン・エチレンランダム共重合体に比べて低温ヒートシール性は改良されているが、透明性に劣っている。

ところで先に本出願人は、プロピレン含有率が 55～85 重量%であり、示差走査熱量計で測定される結晶融解熱量が 20～80 J/g であるプロピレン・1-ブテンランダム共重合体は、透明性に優れ、かつ低温ヒートシール性も良好であって、ヒートシール材料として有用であることを見出した。そして  
5 このプロピレン・1-ブテンランダム共重合体とアイソタクティックポリプロピレンとからなり、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体を 50 重量%以上の量で含有する組成物をポリプロピレンフィルムのヒートシール層として用いることを提案した（特開昭 54-114887 号公報）。この組成物から形成されるヒートシール層は、低温ヒートシール性および耐ブロッキング性に  
10 優れているが、前記のプロピレン・エチレンランダム共重合体から形成されるヒートシール層に比べると耐ブロッキング性、耐スクラッチ性がやや劣る。  
またプロピレン・1-ブテン共重合体と、結晶性プロピレン・ $\alpha$ -オレфинランダム共重合体とからなり、プロピレン・1-ブテン共重合体を 10～40 重量%の量で含有する組成物を、アイソタクティックポリプロピレンのヒート  
15 シール層とする複合フィルムもヒートシール性に優れた複合フィルムとして本出願人によって提案されている（特公昭 61-42626 号公報）。

しかしながらこのようなポリプロピレンフィルムは、より高速包装に適用しうるような特性が望まれており、低温ヒートシール性の向上とともに優れたスリップ性、耐ブロッキング性が望まれている。

20 特開平 08-238733 号公報にメタロセン触媒で合成したプロピレン・1-ブテン共重合体と、結晶性プロピレン・ $\alpha$ -オレфинランダム共重合体とからヒートシール層とする複合フィルムが示されているが、プロピレン・1-ブテン共重合体の融点を 70°C 付近にすると結晶化速度が遅くなり、生産性が低下するといった問題点があった。また、プロピレン・1-ブテン共  
25 重合体の含量が多いと、成形性の低下や、フィルム外観の悪化が発生し易いという問題点があった。

近年、オレфин重合用の均一系触媒として、メタロセン化合物がよく知られている。このメタロセン化合物を用いてオレфинを重合する方法、特に  $\alpha$

—オレフィンを立体規則的に重合する方法は、W. Kaminskyらによつてアイソタクティック重合が報告 (Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507 (1985)) されて以来、多くの研究がなされている。

このメタロセン化合物を用いた  $\alpha$ -オレフィンの重合では、メタロセン化合物の配位子のシクロペントジエニル環に置換基を導入したり、2個のシクロペントジエニル環を架橋させたりすることにより、得られる  $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性や分子量が大きく変化することが知られている。

例えば、シクロペントジエニル環とフルオレニル環を架橋した配位子を有するメタロセン化合物をプロピレンの重合触媒に用いた場合、立体規則性の観点からみると、ジメチルメチレン (シクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドではシンジオタクチックポリプロピレンが (J. Am. Chem. Soc., 110, 6255 (1988)) 、シクロペントジエニル環の3位にメチル基を導入したジメチルメチレン (3-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドではヘミアイソタクチックポリプロピレンが (特開平3-193796号公報) 、同様に *tert*-ブチル基を導入したジメチルメチレン (3-*tert*-ブチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドではアイソタクチックポリプロピレンが (特開平6-122718号公報) 得られる。また、ジメチルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドより、フルオレニル環の3, 6位に *tert*-ブチル基を導入したジメチルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの方が、アイソタクチック立体規則性が向上したポリプロピレンが得られる (WO 01/27124号パンフレット)。

また、分子量の観点からみると、ジメチルメチレン (シクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドより、シクロペントジエニル環とフルオレニル環の架橋部をジフェニルメチレン架橋に変えたジフェニルメチレン (シクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの方が

高分子量のシンジオタクチックポリプロピレンを（特開平2-274703号公報）、ジメチルメチレン（3-(2-アダマンチル)-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドより、架橋部をジフェニルメチレン架橋に変えたジフェニルメチレン（3-(2-アダマンチル)-シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの方が高分子量のアイソタクチック-ヘミアイソタクチックポリプロピレンを（Organometallics, 21, 934(2002)）、ジメチルメチレン（3-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドより、シクロペンタジエニル環の5位にもメチル基を導入したジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの方が高分子量のアイソタクチックポリプロピレンを（特表2001-526730号公報）得られる。

さらに、シクロペンタジエニル環の隣り合う2つの位置に置換基を導入したジメチルメチレン（3-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドや、ジフェニルメチレン（3,4-ジメチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドでは、それぞれジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドに比べ、低分子量のポリプロピレンが得られる（特表2001-526730号公報、特開平10-226694号公報）。

しかしながら、隣り合わない2つの位置（例えば3位と5位）に置換基を導入したシクロペンタジエニル基とフルオレニル基を（アルキル）（アリール）メチレン基もしくはジアリールメチレン基により架橋した配位子を有するメタロセン化合物が合成された例はこれまでなかった。これは、一般的な配位子の合成法であるフルオレンの金属塩と5員環部分が電子供与性の炭化水素置換基等で置換された6,6-ジフェニルフルベン誘導体との反応が進行しにくく、配位子の合成が困難なためであった。また、特開平10-226694号

公報に記載の方法を用いた場合、隣り合わない2つの位置に選択的に置換基を導入することは困難であった。

一般的に、これらのメタロセン化合物を用いた重合用触媒は重合活性、立体規則性あるいは分子量などの視点から更なる改良が望まれている。特に共重合5に関して、特開平10-298221号公報に記載のメタロセン化合物を含む重合用触媒を用い、エチレンとプロピレンを共重合した場合、重合時のファウリングは改善されるものの、プロピレンを単独重合した場合に比べ著しく分子量が低下するという問題が記載されている。

また、特開平10-120733号公報に記載のメタロセン化合物を含む重合用触媒を用い、エチレンとプロピレンを共重合した場合、重合時のファウリングが改善され、かつ、高分子量の共重合体が得られると記載されている。しかしながら、触媒系として特定のイオン性化合物およびメタロセン化合物の組合せを必須とすることから、汎用性があるとは言い難い。

このようにメタロセン化合物を含む重合用触媒を用いてオレフィン系重合15体を製造しようとする場合、エチレンとプロピレンを共重合した場合にみられるように、一般的に高分子量の重合体を製造することは難しかった。

本発明は上記課題を解決するために行なわれたものであり、オレフィン重合用触媒成分として隣り合わない2つの位置に置換基を導入したシクロペンタジエニル基とフルオレニル基をアリール基置換炭素原子により架橋した配位20子を有する有用かつ新規な遷移金属化合物、当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒により、本目的を達成することを見出し、これに基づいて本発明を完成した。

ポリオレフィン樹脂、たとえばプロピレン系ブロック共重合体は、日用雑貨、台所用品、包装用フィルム、家電製品、機械部品、電気部品、自動車部品など、25種々の分野で利用されている。これら部材は、その生産性から主として射出成形によって成形されることが多い。上記プロピレン系ブロック共重合体を含有する樹脂組成物を用いて射出成形を行うと、射出成形品表面の流動方向と交わる方向にフローマークやタイガーマークと呼ばれる複数の周期的な縞模様が

発生してしまう。成形品表面に発生したフローマークが目立つと成形品の外観を損なうので、必要に応じて塗装などを行ってフローマークを隠すことが実施されている。このようなプロピレン系ブロック共重合体を含有する樹脂組成物から得られる成形品のフローマークを解消したり、目立たなくする方法としては、高温に保持した金型に樹脂を注入する等の方法が採用されている。しかし、この方法では、特殊な金型が必要であるし、成形サイクルが長くなる等の生産面での問題がある。

また、メタロセン触媒を用いて製造されたプロピレン系ブロック共重合体と $\alpha$ -オレフィン系共重合ゴム等を配合した組成物は、特開平10-1573号公報に記載の組成物として知られている。しかしながら、メタロセン触媒で製造されたプロピレン系ブロック共重合体は、その製造時に1%程度の割合で1,3-挿入または2,1-挿入を生じるため、結晶化度が低くなり、従ってその融点は150°C付近となり、チタン系触媒で製造されたプロピレン系ブロック共重合体の融点160数°Cに比べて低い。また、メタロセン系触媒で製造されたプロピレン系ブロック共重合体は、チタン系触媒で製造されたプロピレン系ブロック共重合体に比べ、引張強度特性、曲げ強度特性、剛性等も劣っている。この結果、メタロセン触媒で製造されたプロピレン系ブロック共重合体と $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム等を配合した組成物は、チタン系触媒で製造されたプロピレン系ブロック共重合体と $\alpha$ -オレフィン共重合ゴム等を配合した組成物に比べて、機械強度特性が劣るため、実用に供されていなかった。

### 発明の開示

本発明は、柔軟性および耐衝撃性に優れるとともに耐熱性および低温ヒートシール性にも優れたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体ならびにプロピレン・1-ブテンランダム共重合体を含むポリプロピレン組成物の提供と、成形性、透明性、低温ヒートシール性に優れるとともに耐プロッキング性および耐スクラッチ性などの機械的強度にも優れたポリプロピレン複合フィルムの提供を目的としており、以下のような構成からなる。

本発明に係るプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（PBR）は

(1) プロピレンから導かれる単位を60～90モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を10～40モル%の量で含有し、

(2)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定から求められるトリアッドアイソタクティシティーが85%以上97.5%以下であり、

(3) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（GPC）により求められる分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が1～3の範囲にあり、

(4) 135°C、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2dl/gであり、

(5) 示差走査型熱量計により測定した融点（Tm）が40～120°Cの範囲にあり、

(6) 該融点Tmと、1-ブテン構成単位含量M（モル%）との関係が、

$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)$

であることを特徴としている。

本発明に係るポリプロピレン組成物（CC-1）は、ポリプロピレン（PP-A）；5～95重量%と、下記のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（PBR）；95～5重量%とからなることを特徴としたポリプロピレン組成物である。

プロピレン・1-ブテンランダム共重合体（PBR）：

(1) プロピレンから導かれる単位を60～90モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を10～40モル%含有し、

(2)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定から求められるトリアッドアイソタクティシティーが85%以上97.5%以下であり、

(3) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（GPC）により求められる分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が1～3の範囲にあり、

(4) 135°C、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2dl/gであり、

(5) 示差走査型熱量計により測定した融点（Tm）が40～120°Cの範囲

にあり、

(6) 該融点  $T_m$  と、1-ブテン構成単位含量M（モル%）との関係が、

$$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)$$

であることを特徴としている。

5 本発明に係るポリプロピレン複合フィルムは、結晶性ポリプロピレン層（I）と、この結晶性ポリプロピレン層（I）の少なくとも片面上に積層されたポリプロピレン組成物層（II）とからなり、該ポリプロピレン組成物層（II）を構成するポリプロピレン組成物（CC-2）は、結晶性ポリプロピレン（PP-A）；0～95重量%と、下記のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（PBR）；5～100重量%とからなることを特徴としている。

10 プロピレン・1-ブテンランダム共重合体（PBR）：

(1) プロピレンから導かれる単位を60～90モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を10～40モル%含有し、

15 (2)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定から求められるトリアッドアイソタクティシティーが85%以上97.5%以下であり、

(3) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（GPC）により求められる分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が1～3の範囲にあり、

(4) 135°C、デカリニ中で測定される極限粘度が0.1～12dl/gであり、

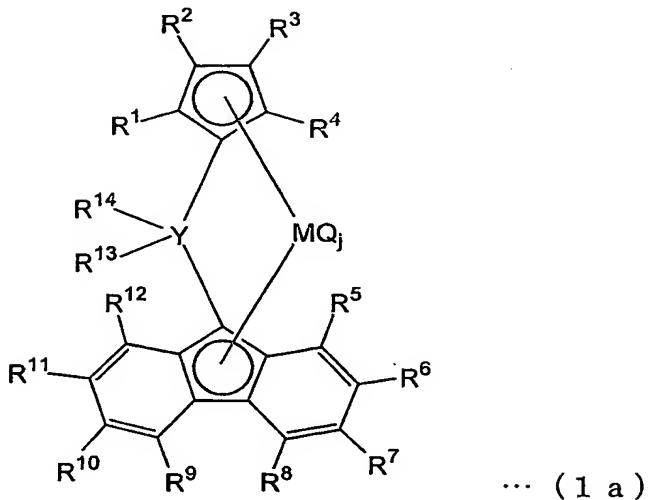
20 (5) 示差走査型熱量計により測定した融点（ $T_m$ ）が40～120°Cの範囲にあり、

(6) 該融点  $T_m$  と、1-ブテン構成単位含量M（モル%）との関係が、

$$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)$$

であることを特徴とするプロピレン・1-ブテンランダム共重合体。

25 本発明は、上記プロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）が、下記一般式（1a）



(式中、R<sup>3</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

で表される遷移金属化合物(1a)と、(1b)有機アルミニウムオキシ化合物、および／または(2b)前記遷移金属化合物(1a)と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により(c)有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合触媒存在下に、プロピレンと1-ブテンを共重合させることにより得られるものであることが好ましい。

本発明に係るシートまたはフィルムは、上記ポリプロピレン組成物から得られることを特徴としている。

本発明に係る延伸フィルムは、上記シート、フィルムまたは複合フィルムを少なくとも一方向に延伸して得られることを特徴としている。

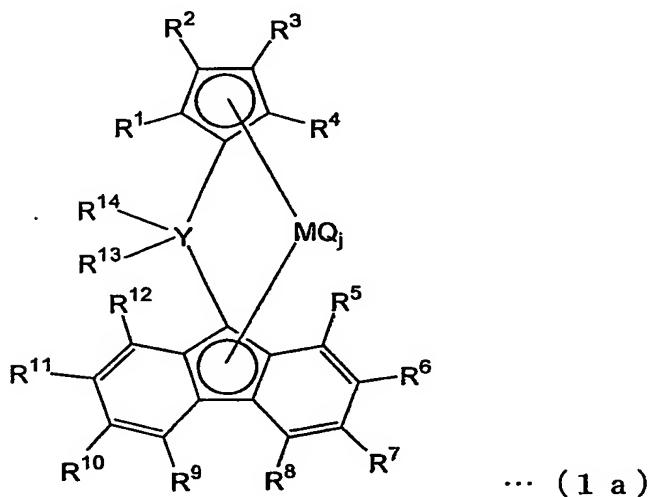
20 本発明に係るプロピレン系エラストマー(PBER)は

(1) (a) プロピレンから導かれる単位を 50 ~ 85 モル%の量で、  
 (b) 1-ブテンから導かれる単位を 5 ~ 25 モル%の量で、  
 (c) エチレンから導かれる単位を 10 ~ 25 モル%の量で含有し、  
 かつプロピレン含量 / エチレン含量 (モル比) = 89 / 11 ~ 70 / 30

5 であり

J I S 6301に準拠して測定した引っ張り弾性率 (YM) が、40 MPa  
 以下であることを特徴としている。

本発明では、上記プロピレン系エラストマー (P B E R) が、下記一般式 (1  
 a)



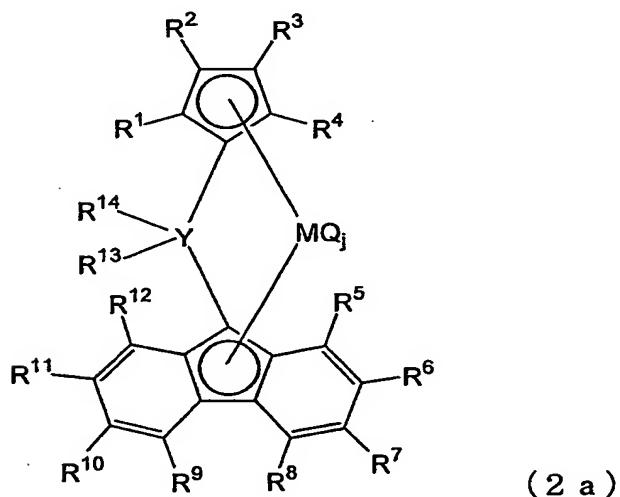
(式中、R<sup>3</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。  
 R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sup>5</sup>から  
 15 R<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>  
 はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。  
 Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、  
 アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異  
 なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

20 で表される遷移金属化合物 (1 a) と、(1 b) 有機アルミニウムオキシ化合

物、および／または（2 b）前記遷移金属化合物（1 a）と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により（c）有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合触媒存在下に、プロピレンとエチレンおよび1-ブテンを共重合させることにより得られることが好ましい。

5 また、本発明はオレフィン重合用触媒成分として、有用かつ新規な遷移金属化合物、当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒、および高分子量のオレフィン系重合体を製造する方法を提供することを目的としており、以下のような構成からなる。

本発明の遷移金属化合物は、下記一般式（2 a）で表される遷移金属化合物  
10 である。



式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は水素であり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>14</sup>はアリール基であり、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。  
15  
20

本発明に係る遷移金属化合物（3 a）は、前記一般式（2 a）におけるR<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>が同時にアリール基であることを特徴とする。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、

(A) 遷移金属化合物（2 a）または（3 a）と、

5 (B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-3) 遷移金属化合物（A）と反応してイオン対を形成する化合物、  
とから選ばれる少なくとも1種の化合物とからなることを特徴としている。

本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法は、前記オレフィン重合用触媒  
10 の存在下で、エチレンおよびα-オレフィンから選ばれる1種以上のモノマー  
を重合する方法であって、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピ  
レンであることを特徴としている。

前記オレフィン系重合体の製造方法においては、遷移金属化合物（2 a）ま  
たは（3 a）が、支持体に担持された形態で用いられることが好ましい様の  
15 一つである。

上記遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下で、エチレンおよ  
びα-オレフィンから選ばれる1種以上のモノマーであり、モノマーの少なく  
とも1種がエチレンまたはプロピレンであるモノマーを重合することにより、  
分子量を飛躍的に高めたオレフィン系共重合体を製造することが可能となる。

20 本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、特定のプロ  
ピレン系重合体と特定のエラストマーを含んで成る、ポリオレフィン樹脂組  
成物及びその用途を提供することを目的としており、以下のような構成からな  
る。

本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、プロピレン系重合体（PP-C）  
25 と下記のエラストマー（EL-1）ないし（EL-4）から選ばれる少なくとも1種のエラストマーとを含んで成り、エラストマー（EL-1）ないし（EL-4）が下記のメタロセン触媒を用いて得られることを特徴とするポリオレ  
フィン樹脂組成物であって、プロピレン系重合体（PP-C）とエラストマー

との重量割合が（PP-C）100重量部に対して、エラストマーが10重量部以上であることを特徴としている。

エラストマー（EL-1）が、

- I) プロピレンとエチレンとのランダム共重合体であって、プロピレンとエチレンに由来する構成単位のモル比が80/20から20/80の範囲にあり、
- II) 極限粘度 [ $\eta$ ] が1.5 dl/g以上であり、
- III) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）との比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が1.0～3.5の範囲にあり、
- IV) <sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の比が1.0モル%以下である。

エラストマー（EL-2）が、

- I) エチレンと炭素数4～20α-オレフィンとのランダム共重合体であって、エチレンとα-オレフィンに由来する構成単位のモル比が80/20から20/80の範囲にあり、
- II) 極限粘度 [ $\eta$ ] が1.5 dl/g以上であり、
- III) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）との比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が1.0～3.5の範囲にあり、
- IV) <sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる全α-オレフィン構成単位中のα-オレフィンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合が1.0モル%以下である。

エラストマー（EL-3）が、

- I) プロピレンと炭素数4～20α-オレフィンとのランダム共重合体であって、プロピレンとα-オレフィンに由来する構成単位のモル比が80/20から20/80の範囲にあり、
- II) 極限粘度 [ $\eta$ ] が1.5 dl/g以上であり、
- III) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重

量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が 1.0 ~ 3.5 の範囲にあり、

IV)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの 2,1-挿入に基づく異種結合の割合が 1.0 モル%以下であり、

V) DSCで測定した融点 ( $T_m$ ) が 150°C 以下または観測されない。

エラストマー (EL-4) が、

I) エチレン、プロピレンおよび炭素数 4 ~ 20  $\alpha$ -オレフィンからなるランダム共重合体であって、エチレンとプロピレンに由来する構成単位のモル比が 10 単位単量体のモル比が 80/20 から 20/80 の範囲にあり、

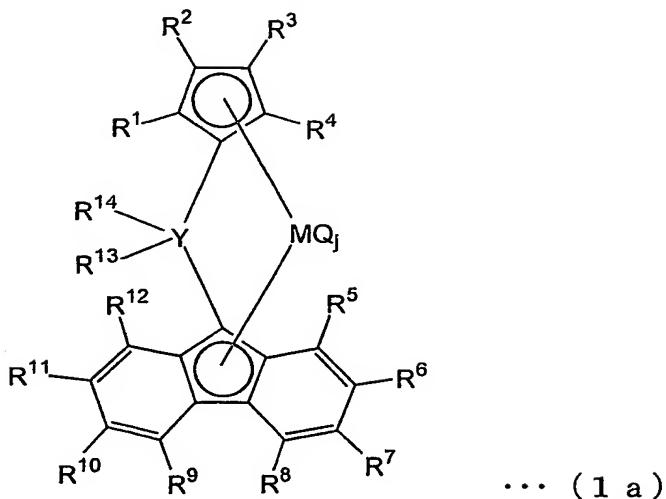
II) エチレンとプロピレンに由来する構成単位 (EP) に対する炭素数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位 (OL) のモル比 [(EP)/(OL)] が 99/1 から 20/80 の範囲にあり、

III) 極限粘度 [ $\eta$ ] が 1.5 dl/g 以上であり、

IV) グルパーミエイションクロマトグラフィー (GPC) により測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が 1.0 ~ 3.5 の範囲にあり、

V)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの 2,1-挿入に基づく異種結合の割合、および全  $\alpha$ -オレフィン構成単位中の  $\alpha$ -オレフィンモノマーの 2,1-挿入に基づく異種結合の割合が各々 1.0 モル%以下である。

メタロセン触媒が下記一般式 (1a)



(式中、R<sup>3</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

で表される遷移金属化合物(1a)と、(1b)有機アルミニウムオキシ化合物、および／または(2b)前記遷移金属化合物(1a)と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により(c)有機アルミニウム化合物とを含む。

また本発明はエラストマー(EL-1)ないし(EL-4)が、40℃以上の重合温度で得られたものであることが好ましい態様の一つである。

また本発明は以下のようないくつかの組成物であることを特徴としている。

プロピレン系重合体(PP-C)とエラストマー(EL-1)ないし(EL-4)との重量割合が(PP-C)100重量部に対して、(EL-1)ないし(EL-4)が20重量部以上であることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

プロピレン系重合体（PP-C）が、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンとエチレンもしくは炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体であって、

I) DSCで測定した重合体の融点（T<sub>m</sub>）が140℃以上であり、  
5 II) 230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート（MFR）  
が0.01～1000g／10分の範囲にあることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

プロピレン系重合体部（PP-C）が、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンとエチレン、および／または、炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとの  
10 ランダム共重合体であって、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）との比（M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>）が1.0～4.0の範囲にあることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

プロピレン系重合体部（PP-C）が、マグネシウム担持型チタン触媒系を用  
15 いて調製されることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

プロピレン系重合体（PP-C）が、メタロセン触媒系を用いて調製されることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

プロピレン系重合体部（PP-C）が、塩化マグネシウムに担持した四塩化チタンを主とする触媒系を用いて調製される重合体部（A1）と、メタロセン触媒を用いて調製される重合体部（A2）からなり、（A1）と（A2）の重量割合が1／99～99／1であることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

プロピレン系重合体部（A2）の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合  
25 または1,3-挿入に基づく異種結合の割合がそれぞれ0.2モル%以下であることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

プロピレン系重合体部（PP-C）を製造した後、連続的にエラストマー（EL-1）ないし（EL-4）を製造して得られることを特徴とする上記のポリ

オレフィン樹脂組成物。

メタロセン系触媒を用いてプロピレン系重合体部（PP-C2）を調製した後、連続的にエラストマー（EL-1）ないし（EL-4）を調製し、これに塩化マグネシウムに担持した四塩化チタンを主とする触媒系を用いて調製されるプロピレン系重合体部（PP-C1）を配合して得られることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

調製したプロピレン系重合体部（PP-C1）と、調製したエラストマー（EL-1）ないし（EL-4）とを配合して得られることを特徴とする上記のポリオレフィン樹脂組成物。

10 ポリオレフィン樹脂組成物は、例えば以下の用途に用いられる。

上記ポリオレフィン樹脂組成物から得られる射出成形品。

自動車用部材に用いられることを特徴とする上記の射出成形品

家電製品に用いられることを特徴とする上記の射出成形品。

容器に用いられることを特徴とする上記の射出成形品。

15 医療用器具に用いられることを特徴とする上記の射出成形品。

上記のポリオレフィン樹脂組成物から得られる中空容器。

上記のポリオレフィン樹脂組成物から得られるフィルムまたはシート。

上記のポリオレフィン樹脂組成物から得られる繊維。

20 図面の簡単な説明

図1は、実施例1 bで作製した未延伸シートの構成を示す、概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下本発明に係るポリプロピレン組成物について具体的に説明する。本発明に係るポリプロピレン組成物は、下記のようなポリプロピレンと特定のプロピレン・1-ブテン共重合体とからなる。

本発明では、ポリプロピレン（PP-A）として従来公知のポリプロピレンが広く用いられる。このポリプロピレンは、ホモポリプロピレンであってもあ

るいはプロピレンと少量たとえば10モル%以下好ましくは5モル%未満の量のプロピレン以外のオレフィンとから導かれる単位を含むプロピレンランダム共重合体であってもよい。これらのうちプロピレンランダム共重合体が好ましく用いられる。

5 プロピレンランダム共重合体を形成する他のオレフィンとしては、具体的に、プロピレン以外の炭素数2～20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。

10 本発明で用いられるポリプロピレンは、従来公知の固体状チタン触媒成分を用いて、公知の方法により製造されたポリプロピレンが好適である。またメタロセン化合物触媒成分を用いて得られるポリプロピレンも使用することができる。

本発明で用いられるポリプロピレン(PP-A)は、融点( $T_m$ )が100～165°C好ましくは120～165°Cであることが好ましい。このような融点のポリプロピレンのうちでも、ポリプロピレン組成物を形成する際には、後述するプロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)の融点よりも高い融点のポリプロピレンを用いることが望ましい。ポリプロピレン(PP-A)の融点( $T_{mA}$ )とプロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)の融点( $T_{mB}$ )との差( $T_{mA} - T_{mB}$ )は、10～100°C、好ましくは20～90°Cである。

またこのポリプロピレン(PP-A)のメルトフローレートMFR(ASTM D 1238; 230°C、2.16 kg荷重下)は、通常0.1～400 g/10分好ましくは0.5～100 g/10分であり、分子量分布( $M_w/M_n$ )は、3を超えて好ましくは4～15であることが望ましい。

25 またこのポリプロピレン(PP-A)は、通常、後述するプロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)よりは硬度が高い。

本発明に係るポリプロピレン複合フィルムの基材層(1)は、結晶性ポリプロピレン(PP-B)で形成されている。本発明では、結晶性ポリプロピレンと

して、フィルム用ポリプロピレンとして従来公知のものを用いることができるが、アイソタクティック・インデックス I. I. (沸騰 n-ヘプタン不溶成分) が、75%以上好ましくは75~99%のポリプロピレンを用いることが好ましい。またこの結晶性ポリプロピレン (PP-B) の密度は、0.89~0.92 g/cm<sup>3</sup>、メルトイントインデックス (メルトフローレートともいう) (230°C) が0.1~1.0であることが望ましい。この結晶性ポリプロピレンとしては、通常ホモポリプロピレンが用いられるが、本発明の目的を損なわない範囲で、プロピレン以外のオレフィンから導かれる単位を少量たとえば5モル%以下の量で含むプロピレンランダム共重合体を用いることもできる。このような他のオレフィンとしては、具体的に、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキサデセン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数2~20のプロピレン以外のα-オレフィンが挙げられる。本発明で用いられる結晶性ポリプロピレン (PP-B) は、従来公知の固体状チタン触媒成分あるいはメタロセン化合物触媒成分を用いて、公知の方法により製造することができる。この結晶性ポリプロピレン (PP-B) には、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、抗ブロッキング剤、スリップ剤、帯電防止剤などを添加して用いることができる。

本発明において結晶性ポリプロピレン層に使用されるポリプロピレン (PP-B) として従来公知のポリプロピレンが広く用いられる。このポリプロピレンは、ホモポリプロピレンであってもあるいはプロピレンと少量たとえば10モル%以下好ましくは5モル%未満の量のプロピレン以外のオレフィンとから導かれる単位を含むプロピレンランダム共重合体であってもよい。これらのうち、剛性が高いことからホモポリプロピレンが好適に使用される。

プロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (PBR) は、プロピレンから導かれる単位を60~90モル%、好ましくは65~88モル%、より好ましくは70~85モル%、更に好ましくは70~75モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を10~40モル%、好ましくは12~35モル%、より好ましくは15~30モル%、更に好ましくは25~30モル%の量を含有してい

る。本発明のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体の融点が75°C以下の場合においてプロピレン・1-ブテンランダム共重合体の45°Cで測定した結晶化速度（1/2結晶化時間）が10分以下、好ましくは7分以下である。

このプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）は、プロピレンおよび1-  
5 ブテン以外のオレフィンたとえばエチレンなどから導かれる構成単位を少量た  
とえば10モル%以下の量で含んでいてもよい。

(2) プロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）の立体規則性（トリアドタクティシティ mm分率）

10 プロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）の立体規則性は、トリアドタクティシティ（mm分率）によって評価することができる。

このmm分率は、ポリマー鎖中に存在する3個の頭一尾結合したプロピレン単位連鎖を表面ジグザグ構造で表したとき、そのメチル基の分岐方向が同一である割合として定義され、下記のように<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる。

15 プロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）のmm分率を<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求める際には、具体的にポリマー鎖中に存在するプロピレン単位を含む3連鎖として、(i) 頭一尾結合したプロピレン単位3連鎖、および(ii) 頭一尾結合したプロピレン単位とブテン単位とからなりかつ第2単位目がプロピレン単位であるプロピレン単位・ブテン単位3連鎖について、mm分率が測定される。

これら3連鎖(i)および(ii)中の第2単位目（プロピレン単位）の側鎖メチル基のピーク強度からmm分率が求められる。以下に詳細に説明する。

25 プロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは、サンプル管中でプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）をロック溶媒として少量の重水素化ベンゼンを含むヘキサクロロブタジエンに完全に溶解させた後、120°Cにおいてプロトン完全デカップリング法により測定される。測定条件は、フリップアングルを45°とし、パルス間隔を3.4T1以上（T1はメチル基のスピニ格子緩和時間のうち最長の値）とする。メチレン基および

メチル基の T<sub>1</sub> は、メチル基より短いので、この条件では試料中のすべての炭素の磁化の回復は 99 %以上である。ケミカルシフトは、テトラメチルシランを基準として頭一尾結合したプロピレン単位 5 連鎖 (mmmm) の第 3 単位目のメチル基炭素ピークを 21.593 ppm として、他の炭素ピークはこれを 5 基準とした。

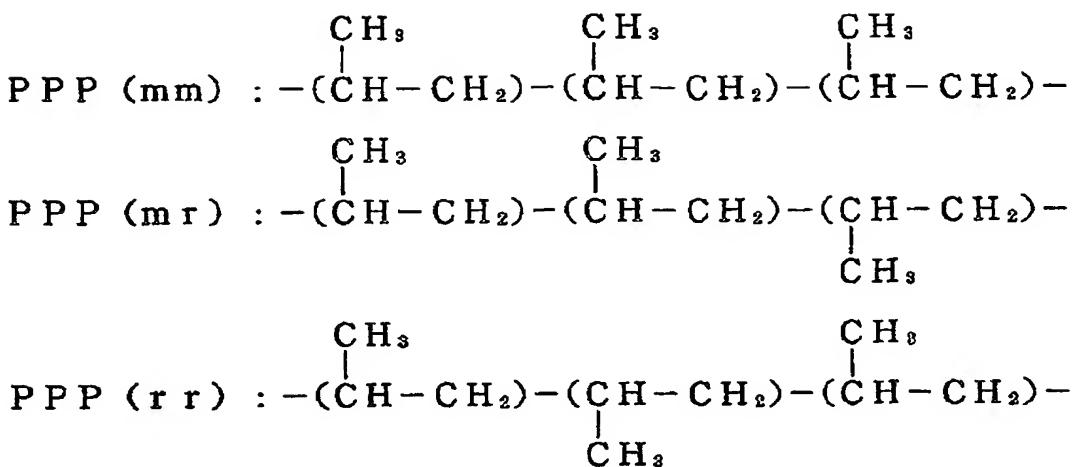
このように測定されたプロピレン・1-ブテン共重合体 (PBR) の <sup>13</sup>C-NMR スペクトルのうち、プロピレン単位の側鎖メチル基が観測されるメチル炭素領域 (約 19.5 ~ 21.9 ppm) は、第 1 ピーク領域 (約 21.0 ~ 21.9 ppm)、第 2 ピーク領域 (約 20.2 ~ 21.0 ppm)、第 3 ピーク領域 (約 19.5 ~ 20.2 ppm) に分類される。  
10

そしてこれら各領域内には、表 1 に示すような頭一尾結合した 3 分子連鎖 (i) および(ii) 中の第 2 単位目 (プロピレン単位) の側鎖メチル基ピークが観測される。

(表 1)

シフト値		メチル炭素領域 (19.5~21.9ppm)		
		第 1 領域 21.0~21.9ppm	第 2 領域 20.2~21.0ppm	第 3 領域 19.5~20.2ppm
	連鎖 (i)	PPP (mm)	PPP (mr)	PPP (rr)
頭 一 尾 結 合	連鎖 (ii)	P P B (mm) B P B (mm)	P P B (mr) B P B (mr)  P P B (rr) B P B (rr)	

15 表中、P はプロピレンから導かれる構成単位、B は 1-ブテンから導かれる構成単位を示す。表 1 に示される頭一尾結合 3 連鎖 (i) および (ii) のうち、  
(i) 3 連鎖がすべてプロピレン単位からなる PPP (mm)、PPP (mr)、  
PPP (rr) についてメチル基の方向を下記に表面ジグザグ構造で図示する  
が、(ii) ブテン単位を含む 3 連鎖 (P P B、B P B) の mm、mr、rr 結  
20 合は、この PPP に準ずる。



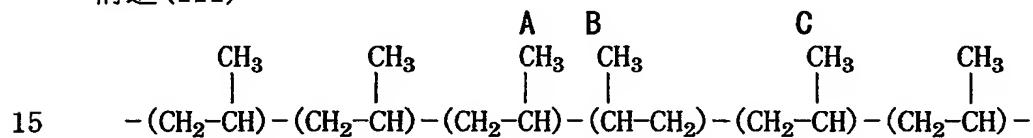
第1領域では、mm結合したPPP、PPB、BPB3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基が共鳴する。第2領域では、mr結合したPPP、PPB、BPB3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基およびrr結合したPPB、BPB3連鎖中の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基が共鳴する。

第3領域では、rr結合したPPP3連鎖の第2単位（プロピレン単位）目のメチル基が共鳴する。したがってプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）のトリアドタクティシティ（mm分率）は、(i) 頭-尾結合したプロピレン単位3連鎖、または(ii) 頭-尾結合したプロピレン単位とブテン単位とからなり、かつ第2単位目にプロピレン単位を含むプロピレン・ブテン3連鎖を、3連鎖中の第2単位目のプロピレン単位の側鎖メチル基について、<sup>13</sup>C-NMRスペクトル（ヘキサクロロブタジエン溶液、テトラメチルシランを基準）で測定したとき、19.5~21.9 ppm（メチル炭素領域）に表れるピークの全面積を100%とした場合に、21.0~21.9 ppm（第1領域）に表れるピークの面積の割合（百分率）として、下記式(1)から求められる。

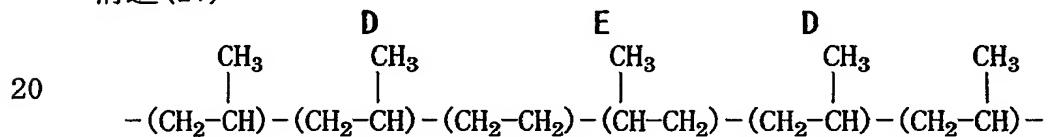
$$\text{mm分率 (\%)} = \frac{\text{メチル基強度 } [\text{PPP(m m)} + \text{PPB(m m)} + \text{BPB(m m)}]}{\text{メチル基強度 } [\text{PPP(m m)} + \text{PPB(m m)} + \text{BPB(m m)} + \text{PPP(m r)} + \text{PPB(m r)} + \text{BPB(m r)} + \text{PPP(r r)} + \text{PPB(r r)} + \text{BPB(r r)}]} \times 100 \cdots (1)$$

プロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）は、このようにして求められる mm 分率が 85% 以上 97.5% 以下、好ましくは 87% 以上 97% 以下、更に好ましくは 90% 以上 97% 以下である。本発明では mm 分率を上げ過ぎないことが重要で、特定の mm 分率を持たせることにより、比較的高いプロピレン含量で融点を下げることができる。なおプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）は、上記のような頭一尾結合した 3 連鎖（i）および（ii）以外にも、下記構造（iii）、（iv）および（v）で示されるような位置不規則単位を含む部分構造を少量有しており、このような他の結合によるプロピレン単位の側鎖メチル基に由来するピークも上記のメチル炭素領域（19.5～21.9 ppm）内に観測される。

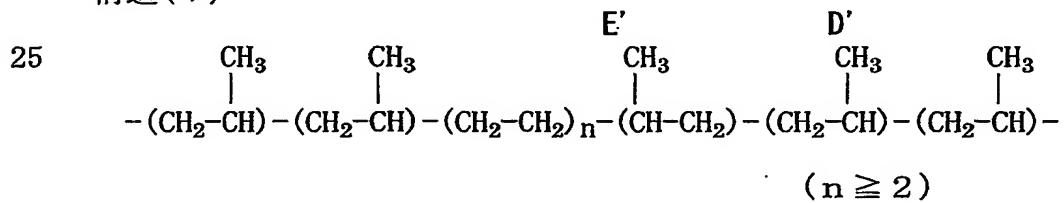
## 構造（iii）



## 構造（iv）



## 構造（v）



30 上記の構造（iii）、（iv）および（v）に由来するメチル基のうち、メチル基炭素 A およびメチル基炭素 B は、それぞれ 17.3 ppm、17.0 ppm で共鳴するので、炭素 A および炭素 B に基づくピークは、前記第 1～3 領域（19.5～21.9 ppm）内には現れない。さらにこの炭素 A および炭素 B は、ともに頭一尾結合に基づくプロピレン 3 連鎖に関与しないので、上記のトリアドタクティシティ（mm 分率）の計算では考慮する必要はない。

またメチル基炭素Cに基づくピーク、メチル基炭素Dに基づくピークおよびメチル基炭素D'に基づくピークは、第2領域に現れ、メチル基炭素Eに基づくピークおよびメチル基炭素E'に基づくピークは第3領域に現れる。

したがって第1～3メチル炭素領域には、PPE-メチル基（プロピレン-5プロピレン-エチレン連鎖中の側鎖メチル基）（20.7 ppm付近）、EPE-メチル基（エチレン-プロピレン-エチレン連鎖中の側鎖メチル基）（19.8 ppm付近）、メチル基C、メチル基D、メチル基D'、メチル基Eおよびメチル基E'に基づくピークが現れる。

このようにメチル炭素領域には、頭一尾結合3連鎖（i）および（ii）に基づかないメチル基のピークも観測されるが、上記式によりmm分率を求める際にはこれらは下記のように補正される。

PPE-メチル基に基づくピーク面積は、PPE-メチレン基（30.6 ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができ、EPE-メチル基に基づくピーク面積は、EPE-メチレン基（32.9 ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。

メチル基Cに基づくピーク面積は、隣接するメチレン基（31.3 ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。メチル基Dに基づくピーク面積は、前記構造（iv）の $\alpha\beta$ メチレン炭素に基づくピーク（34.3 ppm付近および34.5 ppm付近で共鳴）のピーク面積の和の1/2より求めることができ、メチル基D'に基づくピーク面積は、前記構造（v）のメチル基E'のメチル基の隣接メチレン基に基づくピーク（33.3 ppm付近で共鳴）の面積より求めることができる。

メチル基Eに基づくピーク面積は、隣接するメチレン炭素（33.7 ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができ、メチル基E'に基づくピーク面積は、隣接するメチレン炭素（33.3 ppm付近で共鳴）のピーク面積より求めることができる。

したがってこれらのピーク面積を第2領域および第3領域の全ピーク面積より差し引くことにより、頭一尾結合したプロピレン単位3連鎖（i）および（ii）

に基づくメチル基のピーク面積を求めることができる。

以上により頭一尾結合したプロピレン単位3連鎖(i)および(ii)に基づくメチル基のピーク面積を評価することができるので、上記式に従ってmm分率を求めることができる。

5 なおスペクトル中の各炭素ピークは、文献(Polymer, 30, 1350(1989))を参考にして帰属することができる。

### (3) 極限粘度 [ $\eta$ ]

プロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)の135°C、デカリニ中で測定される極限粘度 [ $\eta$ ] は、0.1~12dl/g好ましくは0.5~10dl/gより好ましくは1~5dl/gである。

### (4) 分子量分布

プロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)のゲルパーミエイションクロマトグラフィーGPCにより求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )は、3以下であり好ましくは1.8~3.0より好ましくは1.9~2.5である。

### 15 (5) ランダム性

プロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)の共重合モノマー連鎖分布のランダム性を示すパラメータB値は、0.9~1.3、好ましくは0.95~1.25、より好ましくは0.95~1.2である。

このパラメータB値はコールマン等(B. D. Cole-man and T. G. Fox, J. Polym. Sci., A1, 3183(1963))により提案されており、以下のように定義される。

$$B = P_{12} / (2P_1 \cdot P_2)$$

ここで、 $P_1$ 、 $P_2$ はそれぞれ第1モノマー、第2モノマー含量分率であり、 $P_{12}$ は全二分子中連鎖中の(第1モノマー)-(第2モノマー)連鎖の割合である。

25 なおこのB値は1のときベルヌーイ統計に従い、 $B < 1$ のとき共重合体はロック的であり、 $B > 1$ のとき交互的であり、 $B = 2$ のとき交合共重合体であることを示す。

さらにプロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)は、

(6) 示差走査型熱量計によって測定される融点T<sub>m</sub>が40～120°C、好ましくは50～100°C、更に好ましくは55～90°Cである。かつ該融点T<sub>m</sub>と、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が

$$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)$$

5 好ましくは

$$146 \exp(-0.024M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)$$

更に好ましくは

$$146 \exp(-0.0265M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)$$

である。このような融点とブテン含量の関係を満たすと、比較的高いプロピレン含量で融点を下げることができ、これにより低融点でも高結晶化速度が得られる。

上記のような本発明に係るプロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)は、プロピレン連鎖中に存在するプロピレンの2,1-挿入あるいは1,3-挿入に基づく異種結合単位(位置不規則単位)を含む構造を少量有していることがある。

重合時、プロピレンは、通常1,2-挿入(メチレン側が触媒と結合する)して前記のような頭一尾結合したプロピレン連鎖を形成するが、稀に2,1-挿入あるいは1,3-挿入がある。2,1-挿入および1,3-挿入したプロピレンは、ポリマー中で、前記構造(iii)、(iv)および(v)で示されるような位置不規則単位を形成する。ポリマー構成単位中のプロピレンの2,1-挿入および1,3-挿入の割合は、前記の立体規則性と同様に<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを利用して、Polymer, 30, 1350(1989)を参考にして下記の式から求めることができる。

プロピレンの2,1-挿入に基づく位置不規則単位の割合は、下記の式から求めることができる。

$$\text{位置不規則単位の割合} = \frac{\{0.5 I_{\alpha\beta}(\text{構造(iii), (v)}) + 0.25 I_{\alpha\beta}(\text{構造(iv)})\}}{I_{\alpha\alpha} + I_{\alpha\beta}(\text{構造(iii), (v)}) + 0.5 (I_{\alpha\gamma} + I_{\alpha\beta}(\text{構造(iv)})) + I_{\alpha\delta}} \times 100$$

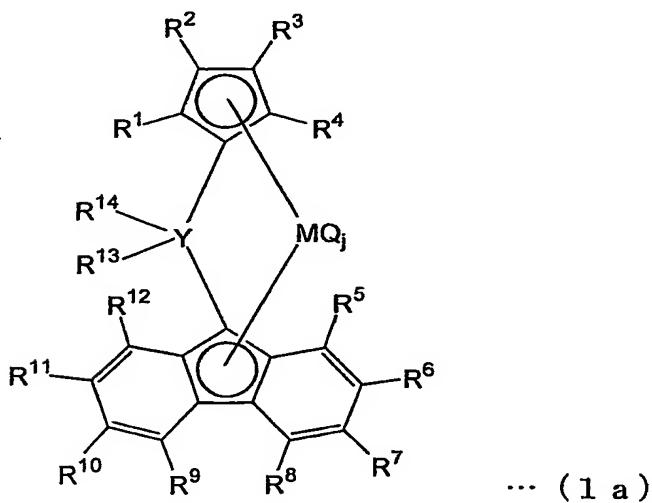
なおピークが重なることなどにより、 $I_{\alpha}$   $\beta$ などの面積が直接スペクトルより求めることが困難な場合は、対応する面積を有する炭素ピークで補正することができる。

本発明に係るプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）は、上記のようにして求められるプロピレン連鎖中に存在するプロピレンの2,1-挿入に基づく異種結合単位を、全プロピレン構成単位中0.01%以上具体的に0.01~1.0%程度の割合で含んでいてもよい。

またプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）のプロピレンの1,3-挿入に基づく位置不規則単位の割合は、 $\beta_{\gamma}$ ピーク（27.4 ppm付近で共鳴）により求めることができる。

本発明に係るプロピレン・1-ブテン共重合体は、プロピレンの1,3-挿入に基づく異種結合の割合が0.05%以下であってもよい。

上記のような本発明で用いられるプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR）は、以下の方法で製造することができる。すなわち、下記一般式（1a）で表される遷移金属化合物（1a）と、



(式中、R<sup>3</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sup>5</sup>か

ら R<sup>12</sup> までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>13</sup> と R<sup>14</sup> はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。M は第 4 族遷移金属であり、Y は炭素原子であり、Q はハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、j は 1 ~ 4 の整数である。)。さらに好ましくは、一般式 (1 a) で表される遷移金属化合物 (1 a) の R<sup>1</sup> は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれる。

有機アルミニウムオキシ化合物、および／または前記遷移金属化合物 (1 a) と反応してイオン対を形成する化合物と、有機アルミニウム化合物  
10 から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下に、プロピレンと 1-ブテンとを共重合させることにより得ることができる。

このような (1 a) で表される化合物としては、具体的には、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペントジエニル) (2, 7-

ジー tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2,

7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フェニルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

シクロヘキシリデン（3-フェニルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-フェニルシクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-フェニルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-フェニルシクロペントジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-フェニルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-フェニルシクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-アダマンチルシクロペントジエニル）（3, 6-

ージー *tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニ

ル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フリルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フリルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フリルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フリルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フリルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フリルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フリルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フリルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フリルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジ

ロリド、シクロヘキシリデン（3-フリルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-フリルシクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-フリルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-フリルシクロペントジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-フリルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-フリルシクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-チエニルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-チエニルシクロペントジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-チエニルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-チエニルシクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-チエニルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-チエニルシクロペントジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-チエニルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-チエニルシクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-チエニルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-チエニルシクロペントジエニル）（2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-チエニルシクロペントジエニル）（3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウム

ジクロリド、シクロヘキシリデン（3-チエニルシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-チエニルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-チエニルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-チエニルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-チエニルシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）

ルー 5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フル

オレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリド-ジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-トリメチルシリル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタ

メチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)  
5 ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-フェニル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-

ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-アダマンチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフ

エニルメチレン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-アダマンチル-3'-メチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-フリル-5-メチルシクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-フリル-5-メチルシクロペンタジエニル）（2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（3-フリル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレ

ニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-フリル-5-メチルシクロ pentadienyl) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-チエニル-5-メチルシクロ pentadienyl) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-チエニル-5-メチルシクロ pentadienyl) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-チエニル-5-メチルシク

ロペントジエニル) (3, 6-ジ-*t*er*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (2, 7-ジ-*t*er*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (3, 6-ジ-*t*er*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (2, 7-ジ-*t*er*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (フルオレニル) 20 ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (2, 7-ジ-*t*er*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (3, 6-ジ-*t*er*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-チエニル-5-メチルシクロpentadiene) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジアルキル化合物、ジアルコキシ化合物、または上記化合物の中心金属が、ハフニウムまたはチタニウムであるメタロセン化合物、等の架橋型C1対称メタロセ 25 ペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、および上記メタロセン化合物のジブロミド化合物、ジアルキル化合物、ジアルコキシ化合物、または上記化合物の中心金属が、ハフニウムまたはチタニウムであるメタロセン化合物、等の架橋型C1対称メタロセ

ン化合物等が挙げられるが、特にこれらによって本発明の範囲が限定されるものではない。

本発明のプロピレン系エラストマー（P B E R）は

(a) プロピレンから導かれる単位を50～85モル%の量で、

5 好ましくは60～85モル%、更に好ましくは65～80モル%

(b) 1-ブテンから導かれる単位を5～25モル%の量で、

好ましくは5～20モル%、更に好ましくは5～15モル%

(c) エチレンから導かれる単位を10～25モル%の量で含有し、

好ましくは13～25モル%、更に好ましくは13～23モル%

10 であり、かつプロピレン含量／エチレン含量（モル比）=89/11～70/30で、好ましくは89/11～75/25であり、更に好ましくは89/11～80/20であるJ I S 6301に準拠して測定した引っ張り弾性率（YM）が、40 MPa以下、好ましくは30 MPa以下、より好ましくは20 MPa以下であることを特徴とするプロピレン系エラストマーである。

15 このような範囲にあるプロピレン系エラストマー（P B E R）は透明性、柔軟性に優れ、またPPとの相溶性にも優れる。

本発明に係るプロピレン系エラストマー（P B E R）は、付加的に以下の性質であると好ましい。

本発明に係るプロピレン系エラストマー（P B E R）は、プロピレン・1-ブテン共重合体（P B R）と同様にして求められるmm分率が85%以上97.5%以下、好ましくは87%以上97%以下、更に好ましくは90%以上97%以下である。本発明ではmm分率を上げ過ぎないことが重要で、特定のmm分率を持たせることにより、比較的高いプロピレン含量で融点を下げることができる。

25 本発明に係るプロピレン系エラストマー（P B E R）は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（G P C）により求められる分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が1～3、好ましくは1.5～2.5の範囲にある。本発明に係るプロピレン系エラストマー（P B E R）は、135°C、デカリソ中で測定される極限粘度が

0.1～5 d l/g、好ましくは1～3 d l/gである。本発明に係るプロピレン系エラストマー(PBER)は、ガラス転移温度(Tg)が-15～-40℃、好ましくは-20～-35℃である。本発明に係るプロピレン系エラストマー(PBER)は、融点(Tm)を有さない。

5 本発明のプロピレン系エラストマー(PBER)は上記のプロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)に適する触媒系と同じメタロセン触媒系で製造することが好ましい。具体的には前記遷移金属化合物(1a)が挙げられる。さらに好ましくは、一般式(1a)で表される遷移金属化合物(1a)のR<sup>1</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれるメタロセン化合物である。

10 本発明に係るポリプロピレン組成物(CC-1)は、上記のような(PP-A)ポリプロピレンを、5～95重量%、好ましくは20～95重量%さらに好ましくは40～90重量%の量で、プロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)を、95～5重量%好ましくは80～5重量%さらに好ましくは60～10重量%の量で含有している。

15 本発明に係るポリプロピレン組成物(CC-2)は、結晶性ポリプロピレン(PP-A)を、0～95重量%、好ましくは5～95重量%、さらに好ましくは20～95重量%と、プロピレン・1-ブテンランダム共重合体(PBR)を5～100重量%、好ましくは5～95重量%、さらに好ましくは5～80重量%とからなることを特徴とする。

20 ポリプロピレン組成物(CC-1)または(CC-2)は、樹脂組成物を調製する方法として一般的に知られている方法によって製造され、たとえばポリプロピレン(PP-A)とプロピレン・1-ブテン共重合体(PBR)とを溶融混練することにより製造される。

25 本発明に係るポリプロピレン組成物(CC-1)または(CC-2)は、ポリプロピレンとプロピレン・1-ブテン共重合体とともに、本発明の目的を損なわない範囲で他の添加剤、樹脂などを含有していてもよい。

他の添加剤としては、核剤、酸化防止剤、塩酸吸収剤、耐熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、

染料、分散剤、銅害防止剤、中和剤、発泡剤、可塑剤、気泡防止剤、架橋剤、過酸化物などの流れ性改良剤、ウェルド強度改良剤などの添加剤が挙げられる。

これらの添加剤は、ポリオレフィン樹脂に用いられる公知の添加剤であれば制限なく使用可能である。

5 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などを用いることができる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3, 3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル- $\beta$ -(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジ  
10 ステアリル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2, 4, 6-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1, 3, 5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-  
15 ジ-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3, 5-ビス[4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル]ブチリックアシド]グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス  
20 [2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1, 3, 5-トリス(2, 6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、  
25 1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オク

チルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類および4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(たとえば重合度2～10)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としては、たとえばジラウリル、ジミリストル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネートおよびブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(たとえばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、10 ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエsterル(例えはペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(C12～C15混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンジオールジホスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエ

リスリトリルジホスファイト、ビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトリルジホスファイト、トリス[4, 4'-イソプロピリデン]ビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスファイト、フェニル・ジイソデシルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトリルジホスファイト)、トリス(1, 3-ジーステアロイルオキシイソプロピル)ホスファイト、4, 4'-イソプロピリデン]ビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホスファフェナ NSレン-10-オキサイド、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

さらに他の酸化防止剤として、6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ の各種トコフェロールあるいはこれらの混合物、2-(4-メチル-1-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2, 5-ジメチル置換体、2, 5, 8-トリメチル置換体、2, 5, 7, 8-テトラメチル置換体、2, 2, 7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2, 5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2, 2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどを用いることもできる。

また一般式  $M_xA_1y(OH)_{2x+3y-2z}(A)_z \cdot aH_2O$  ( $M$ はMg、CaまたはZnであり、Aは水酸基以外のアニオンであり、x、y、zは正数、aは0または正数である)で示される複合化合物、たとえばMg<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>20</sub>CO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、Mg<sub>5</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>14</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>10</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>22</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>HPo<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O、Ca<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Zn<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Zn<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>16</sub>SO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O、Mg<sub>6</sub>A<sub>12</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>Oなどをたとえば塩酸吸収剤として用いることができる。

光安定剤としては、たとえば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、

2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン-2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)Ni塩、[2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)]-n-ブチルアミンNi、(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル化合物類、 $\alpha$ -シアノ- $\beta$ -メチル- $\beta$ -(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類およびN'-2-エチルフェニル-N-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシュウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシュウ酸ジアミドなどのシュウ酸ジアニリド類、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバシエート、ポリ[{(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル{4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン}]、2-(4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジル)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物が挙げられる。

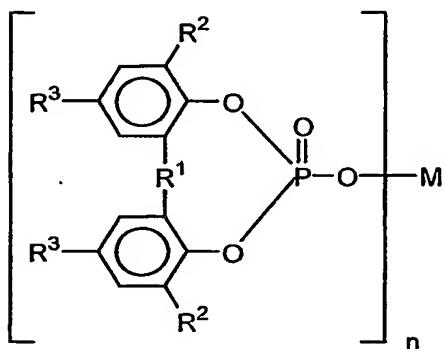
25 滑剤としては、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類(たとえばリチウム塩、カル

シウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩)、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カプロン類アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪族とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

アンチブロッキング剤としては、シリカ、アルミナ、アルミナシリケート、珪藻土等の微粒子無機化合物や、ポリエチレン、架橋ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、架橋ポリメチルメタクリレート等の微粒子状有機化合物が挙げられる。

上記のような添加剤は、ポリプロピレン組成物中、0.0001重量%～10重量%の量で含有されていてもよい。本発明に係るポリプロピレン組成物は、上記のような添加剤類を含有することによって、物性バランス、耐久性、塗装性、印刷性、耐傷付き性および成形加工性などが一層向上された成形体を形成することができる。

また本発明に係るポリプロピレン組成物は、上述のように核剤を含有してもよい。核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられるが、中でも下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ジベンジリデンソルビトールなどの核剤が好ましい。

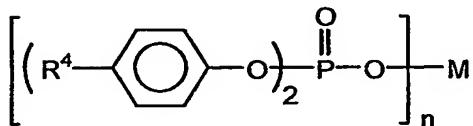


(式中、R<sup>1</sup>は酸素、硫黄または炭素数1～10の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>

は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同種であっても異種であってもよく、R<sup>2</sup>同士、R<sup>3</sup>同士またはR<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が結合して環状となっていてもよく、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウム-2, 2'-メチレンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2, 2'-メチレンービス-(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2, 2'-エチリデンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-エチリデンービス(4-i-プロピル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2, 2'-メチレンービス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2, 2'-チオビス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2, 2'-チオビス-(4-t-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2, 2'-ブチリデンービス(4, 6-ジ-m-チルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-ブチリデンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-t-オクチルメチレンービス(4, 6-ジ-m-チルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2, 2'-t-オクチルメチレンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス-(2, 2'-メチレンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2, 2'-メチレンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2, 2'-メチレンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2, 2'-メチレンービス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、

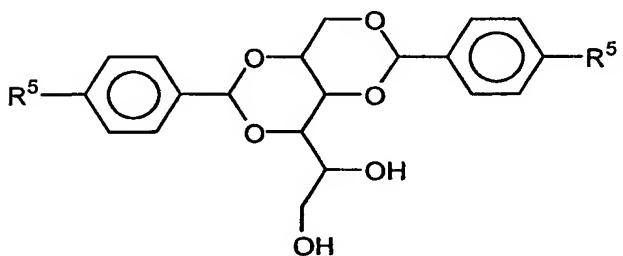
ル) フオスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレンービス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル) フオスフェート、ナトリウム(4, 4'-ジメチル-5, 6'-ジ-t-ブチル-2, 2'-ビフェニル) フオスフェート、カルシウムービス[(4, 4'-ジメチル-6, 6'-ジ-t-ブチル-2, 2'-ビフェニル) フオスフェート]、ナトリウム-2, 2'-エチリデンービス(4-m-ブチル-6-t-ブチルフェニル) フオスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレンービス(4, 6-ジメチルフェニル) フオスフェート、ナトリウム-2, 2'-メチレンービス(4, 6-ジエチルフェニル) フオスフェート、カリウム-2, 2'-エチリデンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フオスフェート、カルシウムービス[2, 2'-エチリデンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フオスフェート]、マグネシウムービス[2, 2'-エチリデンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フオスフェート]、バリウムービス[2, 2'-エチリデンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フオスフェート]、アルミニウムートリス[2, 2'-メチレンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フオスフェート]およびアルミニウムートリス[2, 2'-エチリデンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フオスフェート]およびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウム-2, 2'-メチレンービス(4, 6-ジ-t-ブチルフェニル) フオスフェートが好ましい。



(式中、R<sup>4</sup>は水素または炭素数1～10の炭化水素基であり、Mは1～3価の金属原子であり、nは1～3の整数である。)

具体的には、ナトリウムービス(4-t-ブチルフェニル) フオスフェート、ナトリウムービス(4-メチルフェニル) フオスフェート、ナトリウムービス(4-エチルフェニル) フオスフェート、ナトリウムービス(4-i-プロピルフェニル) フオスフェート、ナトリウムービス(4-t-オクチルフェニル) フオスフェート、カリウムービス(4-t-ブチルフェニル) フオスフェート、

カルシウムービス（4-t-ブチルフェニル）フォスフェート、マグネシウムービス（4-t-ブチルフェニル）フォスフェート、リチウムービス（4-t-ブチルフェニル）フォスフェート、アルミニウムービス（4-t-ブチルフェニル）フォスフェートおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちではナトリウムービス（4-t-ブチルフェニル）フォスフェートが好ましい。



(式中、R<sup>5</sup>は水素または炭素数1～10の炭化水素基である。)

具体的には、1, 3, 2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3-ベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-メチルベンジリデン-2, 4-ベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1, 3-p-エチルベンジリデン-2, 4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(p-n-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(p-i-プロピルベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(p-n-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(p-t-ブチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(2', 4'-ジメチルベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(p-メトキシベンジリデン)ソルビトール、1, 3, 2, 4-ジ(p-エトキシベンジリデン)ソルビトール、1,

3-ベンジリデン-2-4-p-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-p-メチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトール、  
5 1,3-p-エチルベンジリデン-2,4-p-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの組合せを例示することができる。これらのうちでは、1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)  
10 ソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、1,3-p-クロルベンジリデン-2,4-p-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ(p-クロルベンジリデン)ソルビトールおよびこれらの組合せが好ましい。

さらに核剤としては、芳香族カルボン酸の金属塩、脂肪族カルボン酸の金属  
15 塩を用いることができ、具体的には、安息香酸アルミニウム塩、p-t-ブチル安  
息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリ  
ウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

またタルクなどの無機化合物を核剤として用いることもできる。上記のよう  
な核剤は、ポリプロピレン組成物(CC-1)または(CC-2)中、0.0  
20 0.1~1.0重量%、好ましくは0.01~5重量%、特に好ましくは0.1~3  
重量%の量で含有されていてもよい。

また他の樹脂としては、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂を用いることができ  
き、具体的には、ポリエチレン、ポリ1-ブテンなどのα-オレフィン単独重  
合体またはα-オレフィン共重合体、α-オレフィンとビニルモノマーとの共  
25 重合体、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどの変性オレフィン重合体、ナ  
イロン、ポリカーボネート、ABS、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリフ  
ェニレンオキサイド、石油樹脂、フェノール樹脂などを用いることができる。

さらに本発明に係るポリプロピレン組成物(CC-1)または(CC-2)

は、無機充填剤を含有していてもよい。無機充填剤として、具体的には、微粉末タルク、カオリナイト、焼成クレー、パイロフィライト、セリサイト、ウォラスナイトなどの天然珪酸または珪酸塩、沈降性炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水酸化物、酸化亜鉛、亜鉛華、酸化マグネシウムなどの酸化物、含水珪酸カルシウム、含水珪酸アルミニウム、含水珪酸、無水珪酸などの合成珪酸または珪酸塩などの粉末状充填剤、マイカなどのフレーク状充填剤、塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、チタン酸カルシウムウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、セピオライト、PMF (Processed Mineral Fiber)、ゾノライト、チタン酸カリ、エレスタタイトなどの纖維状充填剤、ガラスバルン、フライアッシュバルンなどのバルン状充填剤などを用いることができる。

本発明では、これらのうちでも微粉末タルクが好ましく用いられ、特に平均粒径 $0.2\sim3\mu\text{m}$ さらには $0.2\sim2.5\mu\text{m}$ の微粉末タルクが好ましく用いられる。

またこのタルクは、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量が、10重量%以下好ましくは8重量%以下であることが好ましい。なおタルクの平均粒径は、液相沈降方法によって測定することができる。

本発明では、このようなタルクのうちでも、アスペクト比（縦または横のいずれかの長さと厚みの比を示す）の平均値が3以上、特に4以上であるタルクが好ましく用いられる。

また本発明で用いられる無機充填剤特にタルクは、無処理であっても予め表面処理されていてもよい。この表面処理に例としては、具体的には、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、不飽和有機酸、有機チタネート、樹脂酸、ポリエチレングリコールなどの処理剤を用いる化学的または物理的処理が挙げられる。

このような表面処理が施されたタルクなどの無機充填剤を用いると、ウェルド強度、塗装性、成形加工性にも優れたポリプロピレン組成物を得ることができる。

上記のような無機充填剤は、2種以上併用してもよい。また本発明では、このような無機充填剤とともに、ハイスクレン類、リグニン、再ゴムなどの有機充填剤を必要に応じて用いることもできる。

本発明に係るポリプロピレン組成物（CC-1）は、柔軟性および耐衝撃性に優れるとともに耐熱性および低温ヒートシール性にも優れている。このようなポリプロピレン組成物は、本発明において開示されているシート、フィルム用途以外に、耐衝撃性が改良された容器などの射出成形体、延伸ブロー成形体、レトルト食器用容器などにも好適に使用することができる。

また、本発明に係るポリプロピレン組成物（CC-1）は、上記以外にも広範な用途に利用することができ、ハウジング、洗濯槽などの家電用途、トリム、インパネ、コラムカバーなどの自動車内装用途、フェンダー、バンパー、サイドモール、マッドガード、ミラーカバーなどの自動車外装用途、一般雑貨用途などにも利用することができる。

本発明では、上記のようなプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（PB-R）は、不飽和カルボン酸またはその無水物による部分的または完全変性物であってもよい。このプロピレン・1-ブテンランダム共重合体の変性物は、オーバーラップ包装性、金属などとの接着性が優れている。

本発明に係るポリプロピレン組成物から得られるポリプロピレンシートまたはフィルムは、上記ポリプロピレン組成物から得られる厚さ1～2000μm、好ましくは2～1500μmのシートまたはフィルムである。

このようなポリプロピレン組成物から得られるシートまたはフィルムは、柔軟性、耐衝撃性、透明性および低温ヒートシール性に優れ、耐ブロッキング性および耐スクラッチ性などの機械的強度にも優れているため、透明、柔軟なシートや、シーラント用フィルムとして好適に使用できる。

上記本発明のシートまたはフィルムは、一般にポリオレフィンシートまたはフィルムの製造法として知られている公知の方法によって得ることができる。具体的には、キャスト成形、インフレーション成形等の押出成形の他に、カレンダー成形法が採用できる。本発明のポリプロピレン組成物は、融点と結晶化

速度とのバランスに優れるため、これらの成形法によって、外観良好なシートまたはフィルムが良好な生産性でシートまたはフィルムを得ることができる。

本発明に係る積層体は、結晶性ポリプロピレン層（I）と、この結晶性ポリプロピレン層（I）の少なくとも片面上に積層されたポリプロピレン樹脂組成物層（II）からなる積層体である。結晶性ポリプロピレン層（I）の厚さは、  
5 1～2000 μm、好ましくは2～1500 μmである。上記ポリプロピレン組成物層（II）の厚さは0.1～200 μm、好ましくは0.2～150 μmである。

本発明の積層体は、透明性および低温ヒートシール性に優れ、耐ブロッキン  
10 グ性および耐スクラッチ性などの機械的強度にも優れているため、シーラント用フィルムとして好適に使用できる。

上記本発明の積層体は、一般にポリオレフィン系の積層体の製造法として知  
15 られている公知の方法によって得ることができる。具体的には、共押出法が好  
ましく採用できる。本発明のポリプロピレン組成物は、融点と結晶化速度との  
バランスに優れるため、これらの成形法によって、外観良好なシートまたはフ  
ィルムが良好な生産性でシートまたはフィルムを得ることができる。

上記本発明のシート、フィルムまたは積層体（複合フィルムともいう）は、  
未延伸であっても、少なくとも一方方向に延伸されていてもよい。またこの未延  
伸または延伸シートまたはフィルムの片面あるいは両面は、公知の方法により  
20 コロナ処理が施されていてもよい。

延伸されたフィルムは、シーラント用フィルムや、シュリンクフィルムとし  
て好適に使用できる。特には、本発明のポリプロピレン組成物から得られる延  
伸されたフィルムは、収縮特性に優れるため、シュリンクフィルムとして好適  
である。延伸方法としては、ポリオレフィン延伸フィルムを製造する公知の方  
25 法を用いることができる。具体的には、ロール延伸、テンター延伸、チューブ  
ラー延伸等を挙げることができる。延伸倍率としては、1.5～30倍、通常  
3～15倍である。

本発明のシート、フィルム、積層体、延伸されたフィルムまたは積層体は、

単独で使用することも可能であるが、バリヤー性や、剛性等を付与する目的で他のフィルムと積層して用いることもできる。積層する他のフィルムとしては、  
5 ポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエステルフィルム、ポリアミドフィルムやこれらの延伸フィルム、ポリオレフィンとガスバリヤー性  
フィルムとの積層フィルム、アルミ箔、紙、および蒸着フィルムを挙げることができる。  
10 他のフィルムと積層する方法としては、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法が好ましく利用できる。

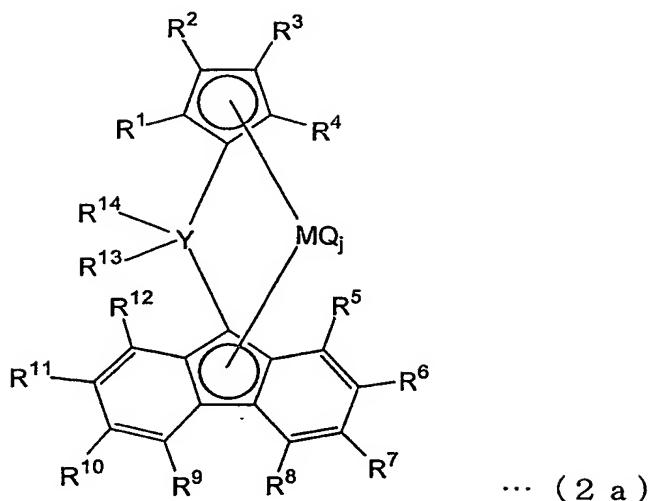
上記のような本発明に係るポリプロピレン組成物から得られるシート、フィルムまたは積層体は、透明性、柔軟性、耐ブロッキング性、ヒートシール性に優れている。特に低温でもヒートシールすることが可能であり、広範な温度でヒートシールすることができるとともに、ヒートシール強度も優れている。さらにこのフィルムは、長期間保管した場合でも、そのヒートシール温度が経時変化せず、安定したヒートシールの作業が確保される。さらに、上記シート、  
15 フィルムまたは積層体を延伸して得られるフィルムは、ヒートシール性、耐ブロッキング性、収縮特性に優れている。

また本発明に係るシート、フィルム、積層体、延伸されたフィルムまたは積層体（複合フィルムともいう）は、透明性、耐スクラッチ性、耐ブロッキング性などにも優れており、高速包装することができる。従って、食品包装、充填包装、繊維包装などの用途に好適に用いられる。

20 次に、一般式（2a）で表わされる遷移金属化合物、好ましい遷移金属化合物の例示、本発明の遷移金属化合物の製造方法、本発明の遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい形態、そして最後に本発明の遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒の存在下でオレフィン系重合体を製造する方法について順次説明する。

## 25 遷移金属化合物

本発明の遷移金属化合物は、下記一般式（2a）で表わされる。

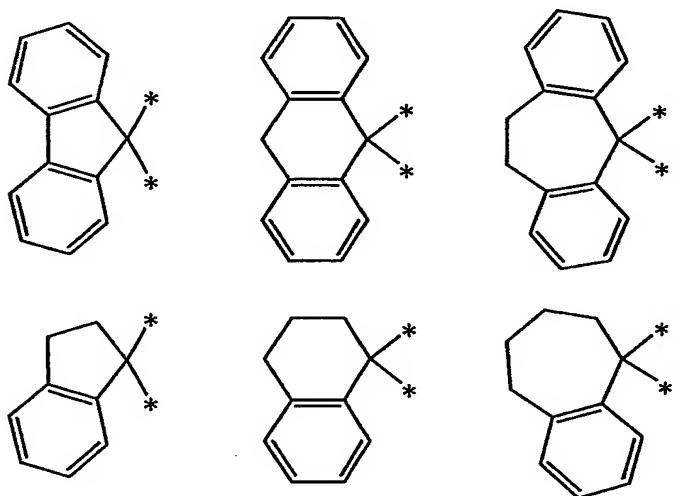


一般式(2a)において、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は水素であり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

上述の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、アリル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基などの直鎖状炭化水素基；イソプロピル基、tert-ブチル基、アミル基、3-メチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-プロピルブチル基、1,1-プロピルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチルプロピル基、1-メチル-1-イソプロピル-2-メチルプロピル基などの分岐状炭化水素基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの環状飽和炭化水素基；フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、フェナントリル基、アントラセニル基などの環状不飽和炭化水素基；ベンジル基、クミル基、1,1-ジフェニルエチル基、トリフェニルメチル基などの環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、フリル基、N-メチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有炭化水素基等を挙げることができる。

ケイ素含有基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、トリフェニルシリル基などを挙げることができる。また、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>の隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。このような置換フルオレニル基としては、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルテトラヒドロジシクロペンタフルオレニル基などを挙げることができる。

R<sup>14</sup>はアリール基である。アリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、フリル基、ピリル基、チエニル基などのヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基等を挙げることができる。また、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基として、以下に示される置換基などを挙げることができる。



\* : シクロペンタジエニル基、フルオレニル基との結合部

前記一般式（2a）において、シクロペンタジエニル環に置換するR<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。中でも、R<sup>2</sup>はtert-ブチル基、アダマンチル基、トリフェニルメチル基のような嵩高い置換基であることがより好ましく、R<sup>4</sup>はメチル基、エチル基、n-プロピル基

のようにR<sup>2</sup>より立体的に小さい置換基であることがより好ましい。ここでいう立体的に小さいとは、その置換基が占有する体積を指す。

前記一般式(2a)において、フルオレン環に置換するR<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>のうち、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>の任意の二つ以上は炭素数1～20の炭化水素基であることが好ましい。炭素数1～20の炭化水素基としては、前述の炭化水素基を例示することができる。特に配位子の合成上の容易さから、左右対称、すなわちR<sup>6</sup>とR<sup>11</sup>およびR<sup>7</sup>とR<sup>10</sup>が同一の基であることが好ましい。このような好ましい様態の中には、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>が脂肪族環(AR-1)を形成し、かつ、R<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>が脂肪族環(AR-1)と同一な脂肪族環(AR-2)を形成している場合も含まれる。

前記一般式(2a)において、シクロペントジエニル環とフルオレニル環を架橋するYは炭素原子である。このYに置換するR<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>は同時に炭素数6～20のアリール基であることが好ましい。これらは相互に同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。炭素数6～20のアリール基としては、前述の環状不飽和炭化水素基、環状不飽和炭化水素基の置換した飽和炭化水素基、ヘテロ原子含有環状不飽和炭化水素基を挙げることができる。また、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。このような置換基としては、フルオレニリデン基、10-ヒドロアントラセニリデン基、ジベンゾシクロヘプタジエニリデン基などが好ましい。

前記一般式(2a)において、Mは第4族遷移金属であり、具体的にはTi、Zr、Hf等が挙げられる。また、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選ばれる。jは1～4の整数であり、jが2以上の時は、Qは互いに同一でも異なっていてもよい。ハロゲンの具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素であり、炭化水素基の具体例としては前述と同様のものなどが挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブロキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、

メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。孤立電子対で配位可能な中性配位子の具体例としては、トリメチルホスфин、トリエチルホスфин、トリフェニルホスфин、ジフェニルメチルホスфинなどの有機リン化合物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル類等が挙げられる。Qは少なくとも1つがハロゲンまたはアルキル基であることが好ましい。

#### 好ましい遷移金属化合物の例示

本発明の好ましい遷移金属化合物としては、ジフェニルメチレン（3, 5-ジメチル-シクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3, 5-ジメチル-シクロペントジエニル）（2, 7-ジ<sub>tert</sub>-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3, 5-ジメチル-シクロペントジエニル）（3, 6-ジ<sub>tert</sub>-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3, 5-ジメチル-シクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-<sub>tert</sub>-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-<sub>tert</sub>-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル）（2, 7-ジ<sub>tert</sub>-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-<sub>tert</sub>-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル）（3, 6-ジ<sub>tert</sub>-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-<sub>tert</sub>-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル）（オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチル-シクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチル-シクロペントジエニル）（2, 7-ジ<sub>tert</sub>-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン（3-（2-アダマンチル）-5-メチル-シクロペントジエニル）（3, 6-ジ<sub>tert</sub>-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメ

チレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチルシクロペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチルシクロペントジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチルシクロペントジエニル) (3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-エチルシクロペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2,5-ジメチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2,5-ジメチルシクロペントジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-2,5-ジメチルシクロペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン (3,5-ジメチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン (3,5-ジメチルシクロペントジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン (3,5-ジメチルシクロペントジエニル) (3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン (3,5-ジメチルシクロペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ(p-トリル)メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフル

オレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-(2-アダマンチル)-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-トリル) メチレン (3-*tert*-ブチル-2, 5-ジメチルシ

クロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチルーシクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチルーシクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3, 5-ジメチルーシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3- (2-アダマンチル)-5-メチルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3- (2-アダマンチル)-5-メチルーシクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3- (2-アダマンチル)-5-メチルーシクロペンタジエニル) (3- (2-アダマンチル)-5-メチルーシクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3- (2-アダマンチル)-5-メチルーシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル)

メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-エチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジ (p-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-2, 5-ジメチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (2, 7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3, 6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(メチル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(p-トリル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(p-トリ

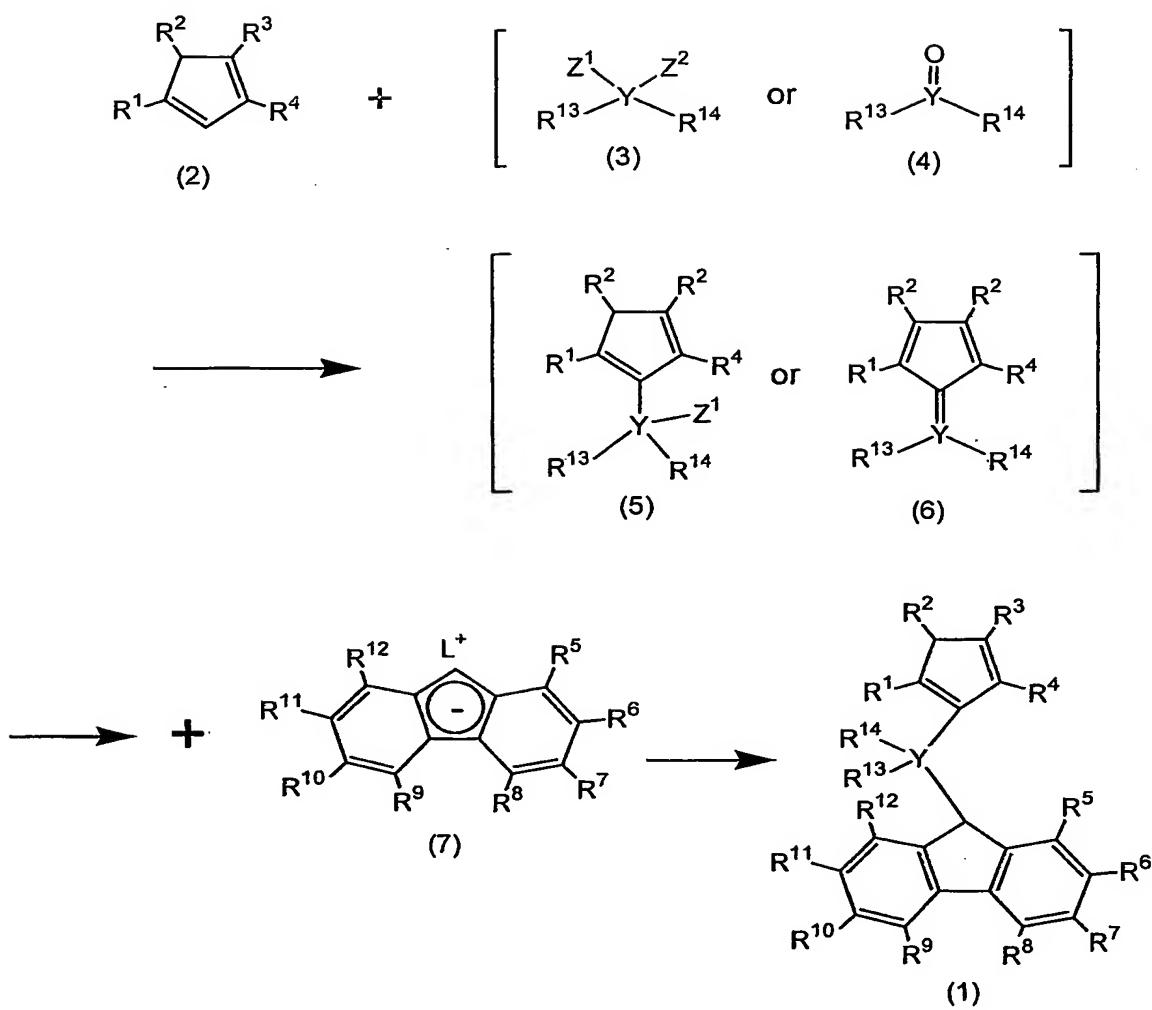
ル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(p-トリル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、(p-トリル) (フェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジベンジルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フルオレニリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジtert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチル-

シクロペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)  
ジルコニウムジメチル、ジフェニルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチ  
ル-シクロペントジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェ  
ニルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル) (2,  
5-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチ  
レン (3-*tert*-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル) (3, 6-  
ジ*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチレン  
(3-*tert*-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル) (オクタメチル  
オクタヒドロジベンゾフルオレニル) チタニウムジクロリド、ジフェニルメチ  
レン (3-*tert*-ブチル-5-メチル-シクロペントジエニル) (フルオレ  
ニル) ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-  
メチル-シクロペントジエニル) (2, 7-ジ*tert*-ブチルフルオレニル)  
ハフニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチ  
ル-シクロペントジエニル) (3, 6-ジ*tert*-ブチルフルオレニル) ハフ  
ニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチル-  
シクロペントジエニル) (オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル)  
ハフニウムジクロリドを例示することができる。ただし、本発明の遷移金属化  
合物は、上記例示化合物に何ら限定されるものではなく、請求項記載の要件を  
満たす全ての化合物を包含するものである。

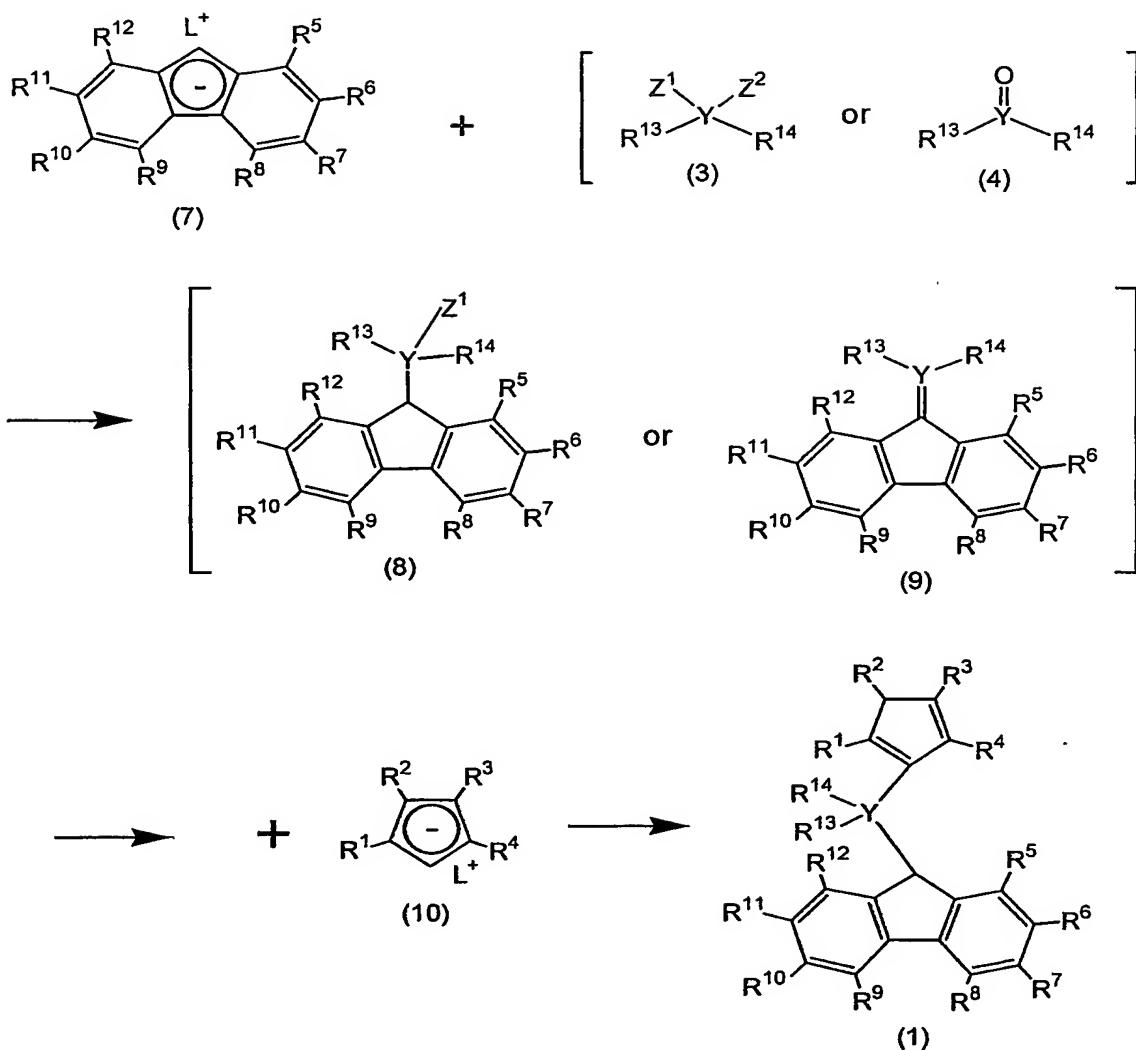
20 遷移金属化合物の製造方法

本発明の遷移金属化合物、例えば、一般式 (2a) の化合物は、次のステッ  
プによって製造可能である。まず一般式 (2a) の前駆体化合物 (1) は、一  
般式 [A] または [B] のような方法で製造することができる。

[ A ]



[ B ]



式中、R<sup>1</sup>～R<sup>14</sup>、Yは一般式（2a）と同一であり、Lはアルカリ金属である。Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>はハロゲンまたはアニオン配位子であり、これらは同一でも、また異なる組合せでもよい。また、(1)、(2)、(5)はシクロペニタジエニル環における二重結合の位置のみが異なる異性体の存在を考えることができ、それらのうちの一種のみ例示してあるが、シクロペニタジエニル環における二重結合の位置のみが異なる他の異性体であっても良く、またはそれらの混合物であっても良い。

10 上記一般式[A]、[B]の反応に用いられるアルカリ金属としては、リチ

ウム、ナトリウムまたはカリウムが挙げられ、アルカリ土類金属としてはマグネシウム、カルシウムが挙げられる。また、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。アニオン配位子の具体例としては、メトキシ、tert-ブロトキシ、フェノキシなどのアルコキシ基、アセテート、ベンゾエートなどのカルボキシレート基、メシレート、トシレートなどのスルホネート基等が挙げられる。

次に、一般式(1)で示される前駆体化合物から遷移金属化合物を製造する例を以下に示す。一般式[A]、[B]の反応で得られた一般式(1)で示される前駆体化合物は、有機溶媒中でアルカリ金属、水素化アルカリ金属または有機アルカリ金属と、反応温度が-80°C~200°Cの範囲で接触させることで、ジアルカリ金属塩とする。上記反応で用いられる有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族炭化水素、またはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、またはテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル、またはジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられる。また、上記反応で用いられるアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが、水素化アルカリ金属としては、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどが、有機アルカリ金属としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウムなどが挙げられる。

次に上記で得られたジアルカリ金属塩を、一般式(1)



(式中、Mは周期表第4族から選ばれた金属であり、Zはハロゲン、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、kは3~6の整数である。)

で表される化合物と、有機溶媒中で反応させることで、一般式(2a)で表されるメタロセン化合物を合成することができる。一般式(1)で表される化合物の好ましい具体的として、三価または四価のチタニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、四価のジルコニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ

化物、四価のハフニウムフッ化物、塩化物、臭化物及びヨウ化物、またはこれらのテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサンまたは1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類との錯体を挙げることができる。また、用いられる有機溶媒としては前記と同様のものを挙げができる。上記で得られた  
5 ジアルカリ金属塩と一般式(11)で表される化合物との反応は、好ましくは等モル反応で行い、前記の有機溶媒中で、反応温度が-80°C~200°Cの範囲で行うことができる。反応で得られたメタロセン化合物は、抽出、再結晶、昇華等の方法により、単離・精製を行うことができる。このような方法で得られる本発明の遷移金属化合物は、プロトン核磁気共鳴スペクトル、<sup>13</sup>C核磁気  
10 共鳴スペクトル、質量分析、および元素分析などの分析手法を用いることによ  
って同定される。

#### 遷移金属化合物をオレフィン重合用触媒に供する際の好ましい形態

次に本発明の遷移金属化合物を、オレフィン重合触媒として用いる場合の好ましい形態について説明する。本発明の遷移金属化合物をオレフィン重合用触  
15 媒として用いる場合、触媒成分は、

- (A) 前記の遷移金属化合物
- (B) (B-1) 有機金属化合物、(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、  
および(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、  
から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて、

20 (C) 粒子状担体

から構成されることが好ましい。

以下、各成分について具体的に説明する。

#### (B-1) 有機金属化合物

本発明で用いられる(B-1)有機金属化合物として、具体的には下記のよ  
25 うな第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が用いられる。

(B-1a) 一般式: R<sup>a</sup><sub>m</sub>A<sub>1</sub>(OR<sup>b</sup>)<sub>n</sub>H<sub>p</sub>X<sub>q</sub>

(式中、R<sup>a</sup>およびR<sup>b</sup>は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数が1~  
15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは

0 < m ≤ 3、n は 0 ≤ n < 3、p は 0 ≤ p < 3、q は 0 ≤ q < 3 の数であり、かつ m + n + p + q = 3 である) で表される有機アルミニウム化合物。このような化合物の具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどを例示することができる。

(B-1 b) 一般式 :  $M^2A_1R^a_4$

(式中、M<sup>2</sup> は Li、Na または K を示し、R<sup>a</sup> は炭素数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示す) で表される第 1 族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。このような化合物としては、LiAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiAl(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>などを例示することができる。

(B-1 c) 一般式 :  $R^aR^bM^3$

(式中、R<sup>a</sup> および R<sup>b</sup> は、互いに同一でも異なっていてもよく、炭素数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、M<sup>3</sup> は Mg、Zn または Cd である) で表される第 2 族または第 12 族金属のジアルキル化合物。上記の有機金属化合物 (B-1) のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。また、このような有機金属化合物 (B-1) は、1 種単独で用いてもよいし 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

### (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられる (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平 2-78687 号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってよい。

従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができ、通常、炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と

有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

5 (3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお、上記アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また、回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(B-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同一の有機アルミニウム化合物を挙げができる。これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。上記のような有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

また、本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60°Cのベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。これらの有機アルミニウムオキシ化合物(B-2)は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

#### (B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられる(B-3)遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物(以下、「イオン化イオン性化合物」という。)としては、特開平1-501950号公報、特開平1-502036号公報、特開平3-179005号公報、特開平3-179006号公報、特開平3-207703号公報、特開平3-207704号公報、U.S.P.-5321106号明細書な

どに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびインポリ化合物も挙げができる。このようなイオン化イオン性化合物（B－3）は、  
1種単独または2種以上組み合せて用いられる。本発明の遷移金属化合物をオ  
レフィン重合用触媒として使用する場合、助触媒成分としてのメチルアルミニ  
5 キサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物（B－2）を併用すると、オレフ  
イン化合物に対して特に高い重合活性を示す。

また、本発明に係るオレフィン重合用触媒は、上記遷移金属化合物（A）、  
（B－1）有機金属化合物、（B－2）有機アルミニウムオキシ化合物、およ  
10 び（B－3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）  
とともに、必要に応じて担体（C）を用いることもできる。

#### (C) 担体

本発明で用いられる（C）担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒  
状ないしは微粒子状の固体である。このうち無機化合物としては、多孔質酸化  
15 物、無機塩化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$ など、またはこれらを含む複合物または混合物を使用、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 、  
20  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$ および／または $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とするものが好ましい。このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であ  
25 って、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、細孔容積が $0.3 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にあることが望ま  
しい。このような担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して使用される。

無機塩化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$ 等が用

いられる。無機塩化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機塩化物を溶解させた後、析出剤によって微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

5 本発明で用いられる粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化  
10 合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方最密パッキング型、アンチモン型、CdCl<sub>2</sub>型、CdI<sub>2</sub>型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイ  
15 ロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リヨクディ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。本発明で用いられる粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。  
20  
25 化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。

本発明で用いられるイオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡

大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常、ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターラーションという。インターラーションするゲスト化合物としては、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ などの陽イオン性無機化合物、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ 、 $PO(OR)_3$ 、 $B(OR)_3$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）、 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ 、 $[Zr_4(OH)_{14}]^{2+}$ 、 $[Fe_3O(OCOCH_3)_6]^+$ などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独、または2種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターラーションする際に、 $Si(OR)_4$ 、 $Al(OR)_3$ 、 $Ge(OR)_4$ などの金属アルコキシド（Rは炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $SiO_2$ などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターラーションした後に加熱脱水することにより生成する酸化物などが挙げられる。これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

有機化合物としては、粒径が $5 \sim 300 \mu m$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数が2～14の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体、ビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

本発明に係るオレフィン重合用触媒は、本発明の遷移金属化合物（A）、（B-1）有機金属化合物、（B-2）有機アルミニウムオキシ化合物、および（B-3）イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（B）、必要に応じて担体（C）と共に、必要に応じて後述するような特定の有機化合物成分（D）を含むこともできる。

#### (D) 有機化合物成分

本発明において、(D) 有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

5 重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

(1) 成分(A)を単独で重合器に添加する方法。

(2) 成分(A)をおよび成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

10 (3) 成分(A)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(B)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(4) 成分(B)を担体(C)に担持した触媒成分、成分(A)を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分(A)と成分(B)とを担体(C)に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

15 上記(2)～(5)の各方法においては、各触媒成分の少なくとも2つ以上は予め接触させていてもよい。成分(B)が担持されている上記(4)、(5)の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分(B)を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分(B)は、同一でも異なっていてもよい。また、上記の成分(C)に成分(A)が担持された固体触媒成分、成分(C)に成分(A)および成分(B)が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合させていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

20 オレフィン系重合体の製造方法では、上記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、オレフィンを重合または共重合することによりオレフィン系重合体を得る。重合は溶液重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シク

ロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物等を挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

5 上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行うに際して、成分(A)は、反応容積1リットル当たり、通常 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。成分(B-1)は、成分(B-1)と成分(A)中の全遷移金属原子(M)とのモル比[(B-1)/M]が通常0.01~5,000、好ましくは0.05~2,000となるような量で用いられる。成分(B-2)は、成分(B-2)中のアルミニウム原子と成分(A)中の全遷移金属(M)とのモル比[(B-2)/M]が、通常1.0~5,000、好ましくは2.0~2,000となるような量で用いられる。成分(B-3)は、成分(B-3)と成分(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(B-3)/M]が、通常1~10、好ましくは1~5となるような量で用いられる。

10

15

成分(D)は、成分(B)が成分(B-1)の場合には、モル比[(D)/(B-1)]が通常0.01~1.0、好ましくは0.1~5となるような量で、成分(B)が成分(B-2)の場合には、モル比[(D)/(B-2)]が通常0.01~2、好ましくは0.005~1となるような量で、成分(B)が成分(B-3)の場合は、モル比(D)/(B-3)]が通常0.01~1.0、好ましくは0.1~5となるような量で用いられる。

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常-50~+200°C、好ましくは0~170°Cの範囲である。重合圧力は、通常常圧~10MPaゲージ圧、好ましくは常圧~5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行うこと也可能である。得られるオレフィン系重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによっても調節することができる。

さらに、使用する成分（B）の量により調節することもできる。水素を添加する場合、その量はオレフィン 1 kgあたり 0.001～100 NL程度が適当である。

本発明において、重合反応に供給されるオレフィンは、エチレンおよび  $\alpha$ -オレフィンから選ばれる 1 種以上のモノマーであり、モノマーの少なくとも 1 種がエチレンまたはプロピレンであることが好ましい。 $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数が 3～20、好ましくは 3～10 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペントン、3-メチル-1-ペントン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセなどが挙げられる。また、炭素原子数が 3～30、好ましくは 3～20 の環状オレフィン、例えばシクロ penten、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1, 4, 5, 8-ジメタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン；極性モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ [2.2.1] -5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸無水物などの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸、およびこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などの金属塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステルなどの不飽和グリシジルなどを挙げることができる。

また、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなどの芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*, *p*-ジメチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；メトキシスチレン、エトキシスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルベンジルアセテート、ヒドロキシスチレン、*o*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、ジビニルベンゼンなどの官能基含有スチレン誘導体；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどを反応系に共存させて重合を進めることもできる。

オレフィン系重合体の製造方法においては、モノマーの少なくとも1種がエチレンまたはプロピレンである。モノマーが二種以上である場合には、エチレン、プロピレンまたはエチレン+プロピレンが全体モノマーアイソモル%以上であることが好ましく、具体的にはエチレン/プロピレン共重合体(EPR)、プロピレン/エチレン共重合体(PER)、プロピレン/エチレンランダム共重合体(ランダムPP)、プロピレン/エチレンブロック共重合体(ブロックPP)、プロピレン/ブタジエン共重合体(PBR)等の製造に好適に用いることができる。

次に、本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、プロピレン系重合体部(PP-C)とエラストマー(EL)を含んで成る。

まず、本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物を形成する各成分について説明する。

#### プロピレン系重合体部(PP-C)

本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物を形成するプロピレン系重合体部(PP-C)は、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンとエチレン、および/または、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ド

デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ブタジエン、ペンタジエン、イソブレン、ヘキサジエンなどの炭素原子数4～20のオレフィン化合物が挙げられる。

5 このプロピレン系重合体部（PP-C）は、示差走査熱量測定（DSC）によって、240°Cで10分間保持した重合体サンプルを、30°Cまで冷却して5分間保持した後に、10°C／分で昇温させたときの結晶溶融ピークから算出した融点（T<sub>m</sub>）が140°C以上であり、好ましくは145°C以上、より好ましくは150°C以上、さらに好ましくは155°C以上であることが望ましい。

10 融点が低いと、剛性等の機械強度特性の低下を招いてしまい、好ましくない。

このプロピレン系重合体部（PP-C）は、ASTM D 1238に準拠して230°C、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート（MFR）が0.01～1000g／10分、好ましくは0.05～500g／10分の範囲にあることが望ましい。

15 このプロピレン系重合体部（PP-C）は、市場に提供されているものであれば特に制限は無いが、好ましくはゲルパーミエイションクロマトグラフィー（GPC）により求められる重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）との比（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が1～4、より好ましくは1.1～3.5の範囲にあることが望ましい。分子量分布が広すぎると、成形品の外観不良を招くからである。

20 このようなプロピレン系重合体（PP-C）は、マグネシウム担持型チタン触媒系、あるいはメタロセン触媒系を用いて調製される。

マグネシウム担持型チタン触媒系としてはチタン、マグネシウム、ハロゲンを必須とする固体状チタン触媒成分（I）、有機金属化合物触媒成分（II）、および、必要に応じて電子供与体（III）からなる触媒系が好ましい。

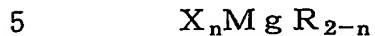
25 [固体状チタン触媒成分（I）]

固体状チタン触媒成分（I）は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物および電子供与体を接触させることにより調製することができる。

(マグネシウム化合物)

マグネシウム化合物として還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。

還元能を有するマグネシウム化合物としては、例えば下式で表される有機マグネシウム化合物が挙げられる。



式中、nは $0 \leq n < 2$ であり、Rは水素、炭素原子数1～20のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、nが0である場合2個のRは同一でも異なっていてもよい。Xはハロゲンである。

このような還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのアルキルマグネシウム化合物；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、ブチルマグネシウムハイドライド、水素化マグネシウムなどが挙げられる。

その他、金属マグネシウムを用いることもできる。

還元能を有しないマグネシウム化合物として具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；ジエトキシマグネシウム、ジイソプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジ- $n$ -オクトキシマグネシウム、ジ-2-エチルヘキソキシマグネシウム、メトキシエトキシマグネシウムなどのジアルコキシマグネシ

ウム；ジフェノキシマグネシウム、ジーメチルフェノキシマグネシウム、フェノキシメチルフェノキシマグネシウムなどのジアリロキシマグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。

5 これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、例えば還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはOH基や活性な炭素一酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

10

なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、アルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していくてもよく、あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を2種以上組み合わせてもよい。

15

上記のようなマグネシウム化合物のうち、マグネシウム化合物が固体である場合には、電子供与体(i)を用いて液体状態にすることができます。この電子供与体(i)としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、アミン類、ピリジン類、金属酸エステル類などが挙げられ、

20

具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素原子数1～18のアルコール類；トリクロロメタノール、トリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素原子数1～18のハロゲン含有アルコール類；2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-エトキシプロパン、3-エトキシプロパン

25

ール、1-メトキシブタノール、2-メトキシブタノール、2-エトキシブタノールなどのアルコキシアルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素原子数6～20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素原子数3～15のケトン類；アセタルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素原子数2～15のアルデヒド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素原子数2～20のエーテル類；

トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類；テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-i-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラブトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウムなどの金属酸エステル類などが挙げられる。これらは単独で用いても2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらのうちでも、アルコール類、アルコキシアルコール類、金属酸エステル類が特に好ましく用いられる。

固体状マグネシウム化合物の電子供与体(i)による可溶化反応は、固体状マグネシウム化合物と電子供与体(i)とを接触させ、必要に応じて加熱する方法が一般的である。この際、接触温度は0～200°C、好ましくは20～180°C、より好ましくは50～150°Cである。

また上記可溶化反応では、炭化水素溶媒等を共存させてもよい。このような炭化水素溶媒として具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、灯油などの脂肪族炭化水素類、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シク

ロオクタン、シクロヘキセンなどの脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロエタン、ジクロロプロパン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエンなどのハロゲン化炭化水素類などが用いられる。

5 固体状チタン触媒成分（I）の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分（I）中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形で存在することが好ましく、したがってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物を含むことが好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリーロキシ塩化マグネシウムを含むことが好ましい。

15 (チタン化合物)

チタン化合物としては、4価のチタン化合物が好ましく用いられる。このような四価のチタン化合物としては、次式で示される化合物が挙げられる。



式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、 $0 \leq g \leq 4$ である。

20 このような化合物として具体的には、

TiCl<sub>4</sub>、TiBr<sub>4</sub>、TiI<sub>4</sub>などのテトラハロゲン化チタン；Ti(OCH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>、Ti(OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>3</sub>、Ti(On-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Cl<sub>3</sub>、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Br<sub>3</sub>、Ti(O-iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Br<sub>3</sub>などのトリハロゲン化アルコキシチタン；Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Ti(OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> Ti(On-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cl、Ti(On-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>Cl、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Brなどのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Ti(On-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Ti(O iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>、Ti(O 2-エチルヘキシル)<sub>4</sub>などのテトラアルコキシチタンなどが挙げられる。

これらの中でもテトラハロゲン化チタンが好ましく、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。またチタン化合物は、芳香族炭化水素とともに用いたり、あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素で希釈して用いたりしてもよい。

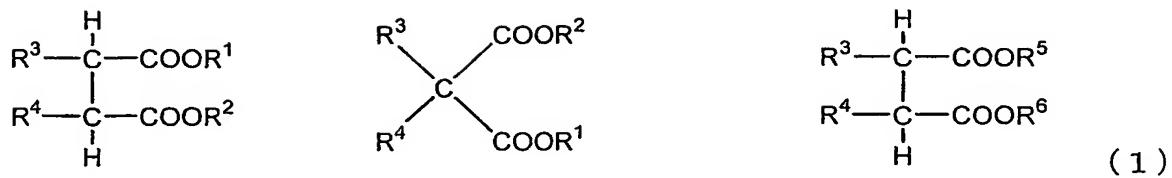
5 (電子供与体(ii))

固体状チタン触媒成分(I)を調製する際には電子供与体(ii)を用いることが好ましく、電子供与体(ii)としては、下記のような酸ハライド類、酸アミド類、ニトリル類、酸無水物、有機酸エステル類、ポリエーテル類などが用いられる。

10 具体的には、アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素原子数2～15の酸ハライド類；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；アセトニトリル、ベンゼニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素原子数2～18の有機酸エステル類が挙げられる。

20 また有機酸エステル類としては、下記一般式(1)で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。

25



(式中、R<sup>1</sup>は置換または非置換の炭化水素基、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は水素または置換もしくは非置換の炭化水素基、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素または置換もしくは非置換の炭化水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。また、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>とは互いに連結されて環状構造を形成していくてもよい。炭化水素基R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、例えば、C—O—C、COOR、COOH、OH、SO<sub>3</sub>H、—C—N—C—、NH<sub>2</sub>などの基を有する。)

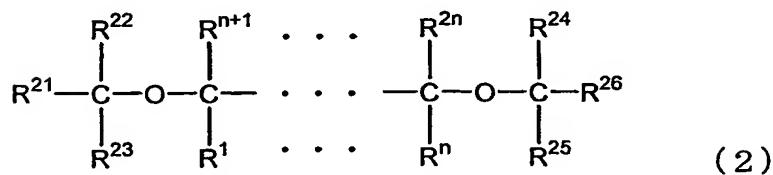
10 このような多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

上記一般式（1）で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルの好ましい具体例としては、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、メチルコハク酸ジエチル、メチルコハク酸ジアリール、 $\alpha$ -メチルグルタル酸ジイソブチル、 $\beta$ -メチルグルタル酸ジイソプロピル、メチルマロン酸ジイソブチル、エチルマロン酸ジブチル、エチルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジエチル、イソプロピルマロン酸ジブチル、ブチルマロン酸ジブチル、フェニルマロン酸ジブチル、ジエチルマロン酸ジエチル、ジブチルマロン酸ジブチル、ジブチルマロン酸ジエチル、マレイン酸n-ブチル、メチルマレイン酸ジブチル、ブチルマレイン酸ジブチル、フマル酸ジ2-エチルヘキシル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジプロピル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸エチルイソブチル、25 フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジn-ヘプチル、フタル酸ジn-オクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジ(2-メチルペンチル)、

フタル酸ジ（3-メチルペンチル）、フタル酸ジ（4-メチルペンチル）、フタル酸ジ（2, 3-ジメチルブチル）、フタル酸ジ（3-メチルヘキシル）、フタル酸ジ（4-メチルヘキシル）、フタル酸ジ（5-メチルヘキシル）、フタル酸ジ（3-エチルペンチル）、フタル酸ジ（3, 4-ジメチルペンチル）、  
 5 フタル酸ジ（2, 4-ジメチルペンチル）、フタル酸ジ（2-メチルヘキシル）、  
 フタル酸ジ（2-メチルオクチル）、フタル酸ジデシル、フタル酸ジフェニル、  
 これらフタル酸ジエステルの混合物、ナフタレンジカルボン酸ジエチル、ナフ  
 10 タレンジカルボン酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸ト  
 リブチル、3, 4-フランジカルボン酸ジブチル、アジピン酸ジエチル、アジ  
 15 ピン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチルなどが挙げられ  
 る。

これらのうち、フタル酸ジエステル類が好ましく用いられる。

さらに電子供与体としては、複数の原子を介して存在する2個以上のエーテ  
 ル結合を有する化合物（以下「ポリエーテル」ということがある。）が挙げら  
 15 れる。このポリエーテルとしては、エーテル結合間に存在する原子が、炭素、  
 ケイ素、酸素、窒素、リン、ホウ素、イオウまたはこれらから選択される2種  
 以上である化合物などを挙げることができる。このうちエーテル結合間の原子  
 に比較的嵩高い置換基が結合しており、2個以上のエーテル結合間に存在する  
 原子に複数の炭素原子が含まれた化合物が好ましく、例えば下記一般式（2）  
 20 で示されるポリエーテルが好ましい。



（式中、nは2≤n≤10の整数であり、R<sup>1</sup>～R<sup>26</sup>は炭素、水素、酸素、ハロ  
 ゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも1種  
 の元素を有する置換基であり、任意のR<sup>1</sup>～R<sup>26</sup>、好ましくはR<sup>1</sup>～R<sup>2n</sup>は共同し  
 25 てベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含ま

れていてもよい)

このようなポリエーテル化合物として具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-(p-t-ブチルフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジエチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジフェニル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-ビス(p-クロロフェニル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(2-シクロヘキシルメチル)-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジエトキシプロパン、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-エチル-1,3-ジメトキシプロパン

ロパン、2,2-ジ-*s*-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジ-*t*-ブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジネオペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,3-ジフェニル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ジベンジル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジシクロヘキシル-1,4-ジエトキシブタン、2,3-ジイソプロピル-1,4-ジエトキシブタン、2,2-ビス(*p*-メチルフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(*p*-クロロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,3-ビス(*p*-フルオロフェニル)-1,4-ジメトキシブタン、2,4-ジフェニル-1,5-ジメトキシペンタン、2,5-ジフェニル-1,5-ジメトキシヘキサン、2,4-ジイソプロピル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソブチル-1,5-ジメトキシペンタン、2,4-ジイソアミル-1,5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1,2-ジイソブトキシプロパン、1,2-ジイソブトキシエタン、1,3-ジイソアミロキシエタン、1,3-ジイソアミロキシプロパン、1,3-ジイソネオペンチロキシエタン、1,3-ジネオペンチロキシプロパン、2,2-テトラメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ペンタメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ヘキサメチレン-1,3-ジメトキシプロパン、1,2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2,8-ジオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3,7-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3,3-ジイソブチル-1,5-オキソノナン、6,6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロ펜タン、1,1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1,1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、1,1-ジメトキシメチルシクロ펜タン、2-メチル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシプロ

パン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシプロパン、  
2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル  
-2-イソアミル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル  
-2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル  
5 2-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2  
-メトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル  
-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル  
-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル  
10 -2-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル  
-2-エトキシメチル-1,3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2  
-エトキシメチル-1,3-ジメトキシシクロヘキサンなどが挙げられる。

またポリエーテルとしては、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、  
メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシ  
15 チル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-  
t-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-t-ブチルビス(メ  
トキシメチル)シラン、i-プロピル-t-ブチルビス(メトキシメチル)シ  
ランなどを挙げることができる。

これらのうちでも、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2  
20 -イソプロピル-2-イソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソブ  
ロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘ  
キシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス(シクロヘキシルメチル)  
-1,3-ジメトキシプロパンなどが好ましく用いられる。

電子供与体(ii)としては、有機酸エステル類およびポリエーテルが好まし  
25 く、フタル酸ジエステル類などの芳香族ジエステル類およびポリエーテルがよ  
り好ましく用いられる。上記のような電子供与体は2種以上併用することもで  
きる。また上記に例示されたような電子供与体は、最終的に固体状チタン触媒  
成分(I)中に含まれていればよい。したがって固体状チタン触媒成分(I)

を調製する際には、上記に例示されたような化合物そのものを必ずしも用いなくともよく、固体状チタン触媒成分（I）を調製する過程でこれらの化合物を生成しうる他の化合物を用いててもよい。この際も、2種以上の電子供与体（ii）が生成するように他の化合物を用いることもできる。

5 (固体状チタン触媒成分（I）の調製)

上述した化合物から固体状チタン触媒成分（I）を調製する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば下記のような方法が挙げられる。なお以下の方法において、有機金属化合物としては、後述する有機金属化合物（II）と同じものが用いられる。

10 (1) マグネシウム化合物、上記電子供与体（i）および炭化水素溶媒からなる液状状態のマグネシウム化合物を、必要に応じて有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながら液状状態のチタン化合物と接触反応させ得られた固体成分と、芳香族炭化水素と、液状状態のチタン化合物と電子供与体（ii）とを少なくとも1回接触反応させる。この固体成分と芳香族炭化水素、液状状態のチタン化合物との接触は複数回実施するのが好ましい。

15 (2) 無機担体または有機担体と液状有機マグネシウム化合物との接触物に必要に応じて有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながら液状状態のチタン化合物と接触反応させ得られた固体成分と、芳香族炭化水素と、液状状態のチタン化合物と電子供与体（ii）とを少なくとも1回接触反応させる。この際、予め該接触物をハロゲン含有化合物および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。この固体成分と芳香族炭化水素、液状状態のチタン化合物との接触は複数回実施するのが好ましい。

[有機金属化合物触媒成分（II）]

20 有機金属化合物触媒成分（II）は、周期表第13族から選ばれる金属を含むものが好ましく、中でも、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物、1族元素とアルミニウムまたはホウ素との錯アルキル化合物などを好ましく挙げることができる。有機アルミニウム化合物としては、例えば下記式で示される

有機アルミニウム化合物を例示することができる。



(式中、 $R^a$  は炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、X はハロゲンまたは水素であり、n は 1 ~ 3 である。)

5  $R^a$  は、炭素原子数 1 ~ 12 の炭化水素基、例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物として具体的には、

10 トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソブレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

25 また有機アルミニウム化合物として、下記式で示される化合物を用いることもできる。



上記式において、 $R^a$  は上記と同様であり、Y は  $-OR^b$  基、 $-OSiR_3^c$  基、

—OAlR<sup>d</sup><sub>2</sub>基、—NR<sup>e</sup><sub>2</sub>基、—SiR<sup>f</sup><sub>3</sub>基または—N(R<sup>g</sup>)AlR<sup>h</sup><sub>2</sub>基であり、nは1～2である。

なお、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>およびR<sup>h</sup>はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、R<sup>e</sup>は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、R<sup>f</sup>およびR<sup>g</sup>はメチル基、エチル基などである。  
5

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物を例示できる。

(I) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al(OR<sup>b</sup>)<sub>3-n</sub>で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、  
10

(II) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al(OSiR<sup>c</sup>)<sub>3-n</sub>で表される化合物、例えばEt<sub>2</sub>Al(OSiMe<sub>3</sub>)、(iso-Bu)<sub>2</sub>Al(OSiMe<sub>3</sub>)、(iso-Bu)<sub>2</sub>Al(OSiEt<sub>3</sub>)など、

(III) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al(OAlR<sup>d</sup><sub>2</sub>)<sub>3-n</sub>で表される化合物、例えばEt<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub>、(iso-Bu)<sub>2</sub>AlOAl(iso-Bu)<sub>2</sub>など、  
15

(IV) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al(NR<sup>e</sup><sub>2</sub>)<sub>3-n</sub>で表される化合物、例えばMe<sub>2</sub>AlNNEt<sub>2</sub>、Et<sub>2</sub>AlNHMe、Me<sub>2</sub>AlNHET、Et<sub>2</sub>AlN(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>、(iso-Bu)<sub>2</sub>AlN(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>など、

(V) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al(SiR<sup>f</sup><sub>3</sub>)<sub>3-n</sub>で表される化合物、例えば(iso-Bu)<sub>2</sub>AlSiMe<sub>3</sub>  
20 など、

(VI) R<sup>a</sup><sub>n</sub>Al[N(R<sup>g</sup>)-AlR<sup>h</sup><sub>2</sub>]<sub>3-n</sub>で表される化合物、例えばEt<sub>2</sub>AlN(Me<sub>3</sub>)-AlEt<sub>2</sub>、(iso-Bu)<sub>2</sub>AlN(Et)Al(iso-Bu)<sub>2</sub>など。

またこれに類似した化合物、例えば酸素原子、窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を挙げることができる。より具体的には、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlOAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>AlOAl(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>など、さらにメチルアルミノキサンなどのアルミノキサン類（有機アルミニウムオキシ化合物）を挙げができる。  
25

また、下記式の有機アルミニウム化合物を用いることもできる。

$R^aAlXY$  ( $R^a$ 、X、Yは上記と同様である)

有機ホウ素化合物としては、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロン、テキシルボラン、ジシクロヘキシルボラン、ジシアミルボラン、ジイソピノカンフェニルボラン、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、カテコールボラン、B-ブロモ-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン、ボランートリエチルアミン錯体、ボランーメチルスルフィド錯体などが挙げられる。

また、有機ホウ素化合物としてイオン性化合物を使用してもよい。このような化合物としては、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(p-トリル)ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ(o-トリル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(o,p-ジメチルフェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(p-トリフルオロメチルフェニル)ホウ素、N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモンニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモンニウム]デカボレートなどを挙げることができる。

1族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。



( $M^1$ はLi、Na、Kであり、 $R^j$ は炭素原子数1～15の炭化水素基である。)

このような化合物として具体的には、LiAl(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiAl(C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>)<sub>4</sub>な

どが挙げられる。

有機ホウ素化合物および1族元素とホウ素との錯アルキル化物としては、前述の有機アルミニウム化合物および1族元素とアルミニウムとの錯アルキル化物のアルミニウムをホウ素で置換した構造の化合物を挙げることができる。

5 [電子供与体 (III) ]

電子供与体 (III) としては、先に述べた固体状チタン触媒成分 (I) の調製時に使用した電子供与体 (ii) として示したような化合物を用いることができる、さらに下記一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることができる。



10 (式中、RおよびR'は炭化水素基であり、0 < n < 4である)

このような一般式で示される有機ケイ素化合物としては、具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、

15 *t*er*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*er*t*-ブチルメチルジエトキシシラン、*t*er*t*-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、

フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビス-o-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリ

20 ルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチ

ルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメ

トキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチ

ルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキ

シシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-ク

25 ロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエ

トキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、*t*er*t*-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、i so-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロル

トリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシシラン)、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジシクロロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロロペンチルエトキシシラン、ジシクロロペンチルメチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロロペンチルメチルエトキシシラン、シクロロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロロペンチルジメチルエトキシシランなど。

これらのうち、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロロペンチルメトキシシラン、シクロロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。

さらに電子供与体(III)として、2,6-置換ピペリジン類、2,5-置換

ピペリジン類、N,N,N',N'－テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'－テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1,3－ジベンジルイミダゾリジン、1,3－ジベンジル－2－フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリn－プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn－ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn－ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6－置換テトラヒドロピラン類、2,5－置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。これらの電子供与体(III)は、2種以上併用することもできる。

メタロセン触媒系は、(a)メタロセン化合物と、(b－1)有機金属化合物、(b－2)有機アルミニウムオキシ化合物および(b－3)前記メタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物、さらに必要に応じて、(c)微粒子状担体から構成される。尚、ここで(b－1)有機金属化合物、(b－2)有機アルミニウムオキシ化合物および(b－3)前記メタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物、(c)微粒子状担体はそれぞれ前記、(b－1)有機金属化合物は(B－1)有機金属化合物と、(b－2)有機アルミニウムオキシ化合物は(B－2)有機アルミニウムオキシ化合物と、(b－3)前記メタロセン化合物(a)と反応してイオン対を形成する化合物は(B－3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物と、(c)微粒子状担体は(C)担体と同じ意味で用いられる。

(a)メタロセン化合物としては、上記の物性を満たすようなプロピレン系重合体(P P-C)を製造できるものであれば特に限定されないが、好ましいメタロセン化合物として、前記遷移金属化合物(1a)が挙げられる。さらに好ましくは、一般式(1a)で表される遷移金属化合物(1a)のR<sup>1</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれるメタロセン化合物である。

重合の際には、各触媒成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下の

ような方法が例示される。

(1) 成分 (a) と、(b-1) 有機金属化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および(b-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の成分 (b) (以下単に「成分 (b)」という。) とを任意の順序で重合器に添加する方法。

(2) 成分 (a) と成分 (b) を予め接触させた触媒を重合器に添加する方法。

(3) 成分 (a) と成分 (b) を予め接触させた触媒成分、および成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (b) は、同一でも異なっていてもよい。

10 (4) 成分 (a) を微粒子状担体 (c) に担持した触媒成分、および成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。

(5) 成分 (a) と成分 (b) とを微粒子状担体 (c) に担持した触媒を、重合器に添加する方法。

15 (6) 成分 (a) と成分 (b) とを微粒子状担体 (c) に担持した触媒成分、および成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (b) は、同一でも異なっていてもよい。

(7) 成分 (b) を微粒子状担体 (c) に担持した触媒成分、および成分 (a) を任意の順序で重合器に添加する方法。

20 (8) 成分 (b) を微粒子状担体 (c) に担持した触媒成分、成分 (a) 、および成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (b) は、同一でも異なっていてもよい。

(9) 成分 (a) と成分 (b) とを微粒子状担体 (c) に担持した触媒を、成分 (b) と予め接触させた触媒成分を、重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (b) は、同一でも異なっていてもよい。

25 (10) 成分 (a) と成分 (b) とを微粒子状担体 (c) に担持した触媒を、成分 (b) と予め接触させた触媒成分、および成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。この場合各々の成分 (b) は、同一でも異なっていてもよい。

上記の微粒子状担体（c）に成分（a）および成分（b）が担持された固体触媒成分はオレフィンが予備重合されていてもよい。この予備重合された固体触媒成分は、通常固体触媒成分1g当たり、ポリオレフィンが0.1～1000g、好ましくは0.3～500g、特に好ましくは1～200gの割合で予備重合されて構成されている。  
5

また、重合を円滑に進行させる目的で、帶電防止剤やアンチファウリング剤などを併用したり担体上に担持したりしてもよい。

本発明では、プロピレン系重合体（PP-C）の調製は、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、重合に用いる $\alpha$ -オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。  
10  
15

また、このようなオレフィンの重合温度は、通常−50～200°C、好ましくは0～170°Cの範囲である。重合圧力は、通常常圧～10MPaゲージ圧、好ましくは常圧～5MPaゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。本発明では、連続式の方法において行うことが好ましい。  
20  
25

重合に際して生成ポリマーの分子量や重合活性を制御する目的で水素を添加することができ、その量はオレフィン1kgあたり0.001～100NL程度が適当である。

本発明で用いられるプロピレン系重合体（PP-C）は、マグネシウム担持型チタン触媒系、あるいはメタロセン触媒系を単独で用いて調製しても、両触媒系を併用して用いて調製しても良い。両触媒系を併用する場合、マグネシウ

ム担持型チタン触媒系から得られる重合体（A 1）とメタロセン触媒系から得られる重合体（A 2）との重量割合が1／99～99／1である。また、マグネシウム担持型チタン触媒系から得られるプロピレン系重合体（A 1）と、メタロセン触媒系から得られるプロピレン系重合体（A 2）を配合しても良く、  
5 （A 1）と（A 2）の重量割合が1／99～99／1であり、好ましくは5／95～95／5の範囲にあることが望ましい。

メタロセン触媒系から得られるプロピレン系重合体（A 2）の、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合または1,3-挿入に基づく異種結合の割合は、それぞれ0.2%以下である。プロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合または1,3-挿入に基づく異種結合の存在割合が増えると、得られる樹脂組成物の機械強度特性が損なわれてしまい好ましくない。  
10

#### エラストマー（E L）

本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物を形成するエラストマー（E L）は、  
15 （E L-1）プロピレンとエチレンに由来する構成単位のモル比が80／20から20／80の範囲にある、プロピレンとエチレンとのランダム共重合体であるか、または

（E L-2）エチレンとα-オレフィンに由来する構成単位のモル比が80／20から20／80の範囲にある、エチレンと炭素数4～20のα-オレフィンとのランダム共重合体であるか、または  
20

（E L-3）プロピレンとα-オレフィンに由来する構成単位のモル比が80／20から20／80の範囲にある、プロピレンと炭素数4～20のα-オレフィンとのランダム共重合体であるか、または

（E L-4）エチレン、プロピレンおよび炭素数4～20のα-オレフィンからなるランダム共重合体であって、プロピレンとα-オレフィンに由来する構成単位のモル比が80／20から20／80の範囲にあり、エチレンとプロピレンに由来する構成単位（E P）に対する炭素数4～20のα-オレフィンに由来する構成単位（O L）のモル比〔（E P）／（O L）〕が99／1から2

0／80の範囲にある、エチレン、プロピレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなるランダム共重合体である。

エラストマー（EL）調製に用いられる炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、ブタジエン、ペンタジエン、イソプレン、ヘキサジエンなどの炭素原子数2～20のオレフィン化合物が挙げられる。

また、この他に、メチルヘキサジエン、オクタジエン、メチルオクタジエン、10 エチルオクタジエン、プロピルオクタジエン、ブチルオクタジエン、ノナジエン、メチルノナジエン、エチルノナジエン、デカジエン、メチルデカジエン、ウンデカジエン、メチルウンデカジエン、オクタトリエン、デカトリエン、ジビニルベンゼン等の鎖状ポリエン化合物；シクロpentタジエン、シクロヘキサジエン、エチルシクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、ジシクロpentタジエン、ジシクロヘキサジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、イソプロピリデンノルボルネン、メチルヒドロインデン、ジイソプロピリデンノルボルネン、プロペニルイソノルボルナジエン等の環状ポリエン化合物も挙げられる。

これらのオレフィン化合物は、単独で、または2種以上組み合せて用いることができる。これらの中では、特に1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましく用いられる。

エラストマー（EL）は、デカリル中、135°Cで測定した極限粘度 [ $\eta$ ] が1.5 dl/g以上であり、好ましくは2.0 dl/g以上、より好ましくは2.5 dl/g以上である。

25 また、エラストマー（EL）は、ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が1.0～3.5の範囲にあり、好ましくは、1.1～3.0の範囲にあることが望ましい。

また、エラストマー（EL）は、密度が0.85～0.92 g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.85～0.90 g/cm<sup>3</sup>の範囲にあることが望ましい。

本発明のポリオレフィン樹脂組成物において重要なのは、エラストマー（EL-1）は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合が1.0モル%以下であり、好ましくは0.5モル%以下、より好ましくは0.2モル%以下である。

また、本発明のポリオレフィン樹脂組成物において重要なのは、エラストマー（EL-2）は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる全α-オレフィン構成単位中のα-オレフィンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合が1.0モル%以下であり、好ましくは0.5モル%以下、より好ましくは0.2モル%以下である。

また、本発明のポリオレフィン樹脂組成物において重要なのは、エラストマー（EL-3）は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合が1.0モル%以下であり、好ましくは0.5モル%以下、より好ましくは0.2モル%以下である。

また、エラストマー（EL-3）は、DSCで測定した融点（Tm）が150°C以下または観測されない。

また、本発明のポリオレフィン樹脂組成物において重要なのは、エラストマー（EL-4）は、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合、および全α-オレフィン構成単位中のα-オレフィンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合が各々1.0モル%以下であり、好ましくは0.5モル%以下、より好ましくは0.2モル%以下である。

エラストマー（EL）中の、プロピレンおよびα-オレフィンモノマーに基づく異種結合の割合が増えると、樹脂組成物の機械強度特性が損なわれ、成形品の物性低下を招き好ましくない。異種結合の割合は、上記値以下であること

が望ましい。

上記のようなエラストマー（E L）は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

このようなエラストマー（E L）は、上記プロピレン系重合体部（P P – C）  
5 調製に用いた触媒系である、マグネシウム担持型チタン触媒系、あるいはメタロセン触媒系を用いて調製される。エラストマー（E L）は特に遷移金属化合物（1 a）を含むメタロセン触媒系で好適に製造される。

本発明では、エラストマー（E L）の調製は、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法いずれにおいても実施できる。液相重合法において  
10 用いられる不活性炭化水素溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロ pentan、シクロヘキサン、メチルシクロ pentanなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素または  
15 これらの混合物などを挙げることができ、重合に用いる $\alpha$ -オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

また、このようなオレフィンの重合温度は、通常 $-50^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは  
20  $40^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $50^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $60^{\circ}\text{C}$ 以上である。重合温度が低いと、工業的に生産性が低下する、あるいは除熱等の工程が必要となり好ましくない。

重合圧力は、通常常圧～ $10\text{ MPa}$  ゲージ圧、好ましくは常圧～ $5\text{ MPa}$  ゲージ圧の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

25 重合に際して生成ポリマーの分子量や重合活性を制御する目的で水素を添加することができ、その量はオレフィン $1\text{ kg}$ あたり $0.001\sim100\text{ NL}$ 程度が適当である。

エラストマー（E L）は、プロピレン系重合体（P P – C）との重量割合が、

(P P - C) 100重量部に対して、(B) が10重量部以上であり、好ましくは20重量部以上、より好ましくは30重量部以上である。本発明中のポリオレフィン樹脂組成物は、エラストマー含量が多いほど機械強度特性、特に曲げ強度特性等が優れる。

5 本発明で調製されるポリオレフィン樹脂組成物は、その調製方法に特に制限は無く、いかなる方法で樹脂組成物を調製しても良いが、プロピレン系重合体部 (P P - C) を調製した後、連続的にエラストマー (E L) を調製する方法、または、メタロセン系触媒を用いてプロピレン系重合体部 (A 2) を調製した後、連続的にエラストマー (E L) を調製し、これに塩化マグネシウムに担持  
10 した四塩化チタンを主とする触媒系を用いて調製されるプロピレン系重合体部 (A 1) とを配合して調製する方法、および、調製したプロピレン系重合体部 (A 1) と、調製したエラストマー (E L) とを配合して調製する方法が、好適に用いられる。

本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、プロピレン系重合体部 (P P - C) およびエラストマー (E L) の他に、さらに必要に応じて無機充填剤 (C) が配合される。

本発明で用いられる無機充填剤 (C) としては、具体的には、タルク、クレー、炭酸カルシウム、マイカ、けい酸塩類、炭酸塩類、ガラス繊維、硫酸バリウムなどが挙げられる。これらの中では、タルク、硫酸バリウムが好ましく、特にタルクが好ましい。タルクの平均粒径は、1～5 μm、好ましくは1～3 μmの範囲内にあることが望ましい。無機充填剤 (C) は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせて使用することもできる。

無機充填剤 (C) は、ポリオレフィン樹脂組成物の合計100重量部に対して、1～50重量部、好ましくは2～40重量部、特に好ましくは5～35重量部の割合で配合される。

上記したプロピレン系重合体部 (P P - C) 、エラストマー (E L) および必要に応じて用いられる無機充填剤 (C) を上記割合で配合して得られる、本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、成形時の流動性に優れ、しかも、曲

げ弾性率、耐衝撃性、硬度、光沢および脆化温度等の物性バランスに優れる成形品を提供することができる。このため、本発明の樹脂組成物は、射出成形用の樹脂原料として好適に利用することができ、フローマークの発生を防止した射出成形品を得ることができる。

5 なお、本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物には、上記のプロピレン系重合体部（PP-C）、エラストマー（EL）および無機充填剤（C）の他に、必要に応じて、耐熱安定剤、帶電防止剤、耐候安定剤、耐光安定剤、老化防止剤、酸化防止剤、脂肪酸金属塩、軟化剤、分散剤、充填剤、着色剤、滑剤、顔料などの他の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。  
10

上記酸化防止剤としては、従来公知のフェノール系、イオウ系またはリン系のいずれの酸化防止剤でも配合することができる。

また、酸化防止剤は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

15 酸化防止剤の配合量は、上記のプロピレン系重合体部（PP-C）、エラストマー（EL）および必要に応じて用いられる無機充填剤（C）の合計100重量部に対して、0.01～1重量部、好ましくは0.05～0.3重量部とするのが望ましい。

上記の耐光安定剤としては、たとえばヒンダードアミン系光安定剤（HALS）や紫外線吸収剤を挙げることができる。  
20

ヒンダードアミン系光安定剤としては、具体的には、テトラキス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジン）-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート（分子量=847）、アデカスタブLA-52【分子量=847、テトラキス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジン）-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート】、アデカスタブLA-62（分子量=約900）、アデカスタブLA-67（分子量=約900）、アデカスタブLA-63（分子量=約2000）、アデカスタブLA-68LD（分子量=約1900）（いずれも旭電化社製、商標）、キマソープ（CHIMASSORB）

944 (分子量=72,500、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製、商標)などを挙げることができる。

また、紫外線吸収剤としては、具体的には、チヌビン326(分子量=316)、チヌビン327(分子量=357)、チヌビン120(分子量=438)5(いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)社製、商標)などを挙げることができる。

これらの耐光安定剤は、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

ヒンダードアミン系光安定剤または紫外線吸収剤の配合量は、プロピレン系10重合体部(P P-C)、エラストマー(E L)および必要に応じて用いられる無機充填剤(C)の合計100重量部に対して、好ましくは0.01~1重量部、特に好ましくは0.1~0.5重量部である。

上記脂肪酸金属塩は、ポリオレフィン樹脂組成物中に含まれている触媒の中和剤、およびその樹脂組成物中に配合されたフィラー(無機充填剤(C)を含む)、顔料などの分散剤として機能し、脂肪酸金属塩を配合した樹脂組成物から優れた物性、たとえば自動車内装部品として要求される強度などを備えた成形品が得られる。

脂肪酸金属塩としては、具体的には、ステアリン酸カルシウム(融点=158°C)、ステアリン酸リチウム(融点=220°C)などが挙げられる。

20 脂肪酸金属塩の配合量は、プロピレン系重合体部(P P-C)、エラストマー(E L)および必要に応じて用いられる無機充填剤(C)の合計100重量部に対して、好ましくは0.01~1重量部、特に好ましくは0.05~0.5重量部である。脂肪酸金属塩の配合量が上記範囲にある場合、中和剤および分散剤としての機能を十分に発揮させることができ、しかも、成形品からの昇華25量も少なくすることができる。

上記顔料としては公知のものが使用でき、たとえば金属の酸化物、硫化物、硫酸塩等の無機顔料；フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンジジン系等の有機顔料などが挙げられる。

顔料の配合量は、プロピレン系重合体部（PP-C）、エラストマー（EL）および必要に応じて用いられる無機充填剤（C）の合計100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、特に好ましくは0.05～2重量部とするのが望ましい。

5 本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、前述したプロピレン系重合体部（PP-C）、エラストマー（EL）および必要に応じて用いられる無機充填剤（C）、他の添加剤を、バンバリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機、高速2軸押出機などの混合装置により混合または溶融混練することにより得ることができる。

10 本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、特定のプロピレン重合体部（PP-C）、エラストマー（EL）を特定割合で含有しているので、引張強度、曲げ弾性、耐衝撃性のバランスに優れた機械強度物性を有し、かつフローマークが発生しにくく、発生しても目立たず、透明性があり、外観に優れる高光沢度の成形品（射出成形品を含む）を提供することができる。

15 本発明に係る射出成形品は、前記した本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物から射出成形の手段を用いて製造した、外観に優れ、機械強度特性に優れた成形加工品である。射出成形品としては特に制限は無く用いることができるが、具体的には、ドアトリム、インストルメントパネル等の自動車内装部品、バンパー、マッドガード等の自動車外装部品のような自動車用部材、ホットプレート、炊飯ジャー、ポットのボディーや洗濯機等の家電製品部材、バッテリー容器等の容器、注射器の注射筒、アンプル、シャーレ等の医療用器具などに好適に用いられる。

20 本発明に係る中空容器は、前記した本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物からブロー成形、発泡成形、真空成形の手段を用いて製造した、外観に優れ、機械強度特性に優れた成形加工品である。中空容器としては特に制限は無く用いることができるが、この中空容器は、透明性、機械強度特性に優れており、固体洗剤容器をはじめ、液体洗剤や化粧水用の容器、食品、飲料水用容器として好適に用いられる。

本発明に係るフィルムシートは、前記した本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物からカレンダー成形、キャスト成形、押出成形の手段を用いて製造した、外観、透明性に優れ、機械強度特性に優れた成形加工品である。フィルムシートとしては特に制限は無く用いることができるが、このフィルムシートは、透明性、外観、機械強度特性に優れた保護フィルムシートとして好適に用いられる。

本発明に係る繊維は、前記した本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物から溶融紡糸などの紡糸加工の手段を用いて製造した、機械強度特性に優れた成形加工品である。繊維としては特に制限は無く用いることができるが、ロープ用繊維、不織布用繊維として好適に用いられる。

### 実施例

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下にプロピレン・1-ブテンランダム共重合体 (PBR)、ポリプロピレン組成物 (CC-1) または (CC-2)、およびポリプロピレン組成物 (CC-2) を用いた積層体に関する実施例および比較例を記載する。

#### [物性測定法]

##### [1-ブテン含量]

20  $^{13}\text{C}$ -NMR を利用して求めた。

##### [極限粘度 [ $\eta$ ]]

135°Cデカリン中で測定し、 $d_1/g$  で示した。

##### [分子量分布 ( $M_w/M_n$ )]

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、ミリポア社製GPC-150Cを用い、以下25 のようにして測定した。

分離カラムは、TSK GNH HTであり、カラムサイズは直径 27 mm、長さ 600 mm であり、カラム温度は 140°C とし、移動相には o-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) および酸化防止剤として BHT (武田薬品) 0.02

5重量%を用い、1.0 ml／分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャー  
5 ケミカル社製を用いた。

#### [B値]

B値は、10 mm  $\phi$  の試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の $^{13}\text{C}$ -NMRのスペクトルを、通常、測定温度120°C、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500 Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、積算回数2000～5000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルから $P_1$ 、 $P_2$ 、 $P_{12}$  ( $P_1$  はエチレン含量分率、 $P_2$  は1-ブテン含量分率、 $P_{12}$  は全二分子中連鎖中の（エチレン）-（1-ブテン）連鎖の割合) を求めることにより算出した。

#### 15 [トリアドタクティシティ]

ヘキサクロロブタジエン溶液（テトラメチルシランを基準）で $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを測定し、19.5～21.9 ppmに表れるピークの全面積（100%）に対する21.0～21.9 ppmに表れるピークの面積の割合（%）を求めた。

#### 20 [2,1-挿入に基づく異種結合の割合]

Polymer, 30, 1350(1989))を参考にして、前記した方法により $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルを利用して求めた。

#### [融点 (Tm)]

試料約5mgをアルミパンに詰め10°C／分で200°Cまで昇温し、20  
25 0°Cで5分間保持したのち20°C／分で室温まで降温し、次いで10°C／分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。測定は、パーキンエルマー社製DSC-7型装置を用いた。

#### [結晶化度]

成形後少なくとも24時間経過した厚さ1.0mmのプレスシートのX線回折測定により求めた。

[結晶化速度]

上記DSC装置を用い、45°Cにおける1/2結晶化時間を求めた。

5 [引張試験]

JIS K 6781に準拠し、200m/minの引張速度にて、MD方向での引張降伏点応力、破断点伸びおよび初期弾性率を測定した。

[ヒートシール強度]

以下の実施例で得られた積層フィルムを試料として用いて試験した。フィルムを重ねあわせて、2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で1秒間巾5mmのシールバーにより、各温度でヒートシールした後、放冷した。

次いでこの試料から15mm巾の試験片を切り取り、クロスヘッドスピード200mm/minでシートヒール部を剥離した際の剥離強度を測定し、ヒートシール強度とした。

15 [曇り度(ヘイズ)]

ASTM D 1003に準じて製膜したフィルムを、80°Cのエアーオーブン中で1日エージングした。エージング前後の曇り度(ヘイズ)をそれぞれ測定した。

[耐プロッキング性]

20 ASTM D 1893に準じて評価した。上記の(1)ヒートシール強度測定用試料フィルムを巾10cm、長さ15cmに切り出し、ポリプロピレン組成物が積層されている面同志を重ね合わせた後2枚のガラス板で挟み、20kgの荷重を乗せ、50°Cのエアーオーブン中に放置する。3日後にサンプルを取り出し、剥離強度を万能試験機で測定し、プロッキング値(N/m)とした。

25 [スリップ性]

ASTM D 1894に準じて静摩擦係数および動摩擦係数を測定した。

以下に、本発明の実施例および比較例で使用されるポリプロピレンおよびプロピレン・1-ブテン共重合体を示す。本発明の実施例および比較例において、

ポリプロピレンとしては、汎用の固体状チタン触媒成分を用いて重合された下記のようなポリプロピレンを用いた。

ポリプロピレンー1 (PP-1) ; プロピレンランダム共重合体 (組成 プロピ

レン 96.4モル%、エチレン 2.1モル%、1-ブテン 1.5モル%、M

5 FR (230°C) ; 7.0 g / 10 min、DSC融点；142°C、結晶化度；

56%)

ポリプロピレンー2 (PP-2) ; プロピレンランダム共重合体 (組成 プロピ

レン 95.0モル%、エチレン 3.5モル%、1-ブテン 1.5モル%、M

FR (230°C) ; 1.5 g / 10 min、DSC融点；140°C、結晶化度；

10 52%)

ポリプロピレンー3 (PP-3) ; プロピレンの単独重合体 (極限粘度 [ $\eta$ ] ;

2.9 dl/g、DSC融点；164°C、結晶化度；62%)

次に、プロピレン・1-ブテン共重合体 (PBR) の製造例 (実施例) を示

す。また製造例 (実施例) で得られたプロピレン・1-ブテン共重合体 (PBR)

15 の特性を表2に示す。

#### [実施例1 (PBR-1の合成)]

充分に窒素置換した2000mlの重合装置に、900mlの乾燥ヘキサン、

1-ブテン60gとトリイソブチルアルミニウム (1.0mmol) を常温で仕

込んだ後、重合装置内温を70°Cに昇温し、プロピレンで0.7MPaに加压し

20 た。次いで、ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペン

タジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド0.002mmolとアルミ

ニウム換算で0.6mmolのメチルアルミノキサン (東ソー・ファインケム社

製) を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温70°C、プロピレン

圧0.7MPaを保ちながら30分間重合し、20mlのメタノールを添加し重

25 合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、

真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、9.2gであった。

また、ポリマーの融点が80.6°Cであり、極限粘度 [ $\eta$ ] が1.18dl/g

であった。得られたポリマーについて測定した物性を表2に示す。

## [実施例 2 (PBR-2 の合成)]

ヘキサンの仕込みを 817 ml、1-ブテンを 50 g、ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリドをジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) 2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロリドにした以外は実施例 1 と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは、11.5 g であった。また、ポリマーの融点が 86.3 °C であり、極限粘度  $[\eta]$  が 2.11 dl/g であった。得られたポリマーについて測定した物性を表 2 に示す。

## 10 [実施例 3 (PBR-3 の合成)]

ヘキサンの仕込みを 800 ml、1-ブテンを 120 g、重合器内温を 60 °C にした以外は実施例 1 と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは、10.8 g であった。また、ポリマーの融点が 69.0 °C であり、極限粘度  $[\eta]$  が 2.06 dl/g であった。得られたポリマーについて測定した物性を表 2 に示す

## 15 [比較例 1 (PBR-C1 の合成)]

充分に窒素置換した 2 リットルのオートクレーブに、ヘキサンを 830 ml、1-ブテンを 100 g 仕込み、トリイソブチルアルミニウムを 1 mmol 加え、70 °C に昇温した後、プロピレンを供給して全圧 0.7 MPa にし、トリエチルアルミニウム 1 mmol、及び塩化マグネシウムに担持されたチタン触媒を Ti 原子に換算して 0.005 mmol 加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を 0.7 MPa に保ちながら 30 分間重合を行った以外は実施例 1 と同様の重合後処理を行った。

得られたポリマーは 33.7 g であった。また、ポリマーの融点は 110.0 °C であり、極限粘度  $[\eta]$  が 1.91 dl/g であった。得られたポリマーについて測定した物性を表 2 に示す。

## 20 [比較例 2 (PBR-C2 の合成)]

ヘキサンを 900 ml、1-ブテンを 60 g 仕込み、トリイソブチルアルミ

ニウムを1 mmol加え、70°Cに昇温した後、プロピレンを供給して全圧を0.7 MPaにし、メチルアルミノキサン0.30 mmol、rac-ジメチルシリレンービス{1-(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)}ジルコニウムジクロリドをZr原子に換算して0.001 mmol加え、プロピレンを連続的に供給して全圧を0.7 MPaに保ちながら30分間重合を行った以外は実施例1と同様の重合後処理を行った。

得られたポリマーは39.7 gであった。また、ポリマーの融点は88.4°Cであり、極限粘度 $[\eta]$ が1.60 dl/gであった。

[比較例3 (PBR-C3の合成)]

ヘキサンを842 ml、1-ブテンを95 g仕込みにした以外は比較例2と同様の方法で重合を行った。得られたポリマーは15.1 gであった。また、ポリマーの融点は69.5°Cであり、極限粘度 $[\eta]$ が1.95 dl/gであった。得られたポリマーについて測定した物性を表2に示す。

実施例3とほぼ同じ融点の比較例3についてはDSCで45°Cにおける1/2結晶化時間を求めた。

(表2)

	実施例1	実施例2	実施例3
1-ブテン含量 (mol %)	19.1	16.9	28.0
極限粘度 $[\eta]$ (dl/g)	1.18	2.11	2.06
Mw/Mn	2.04	2.09	2.15
B値	1.01	1.05	1.04
トリアドアイソタクティシティー (%)	96	96	95
2,1-挿入に基づく異種結合の割合 (%)	0.1	0.1	0.2
融点 (°C)	80.6	86.3	66.5
146 exp (-0.022M)	95.9	100.7	78.9
125 exp (-0.032M)	67.8	72.8	51.0
146 exp (-0.0265M)	88.0	93.3	69.5
1/2結晶化時間(分)			5.2

(表2つづき)

	比較例1	比較例2	比較例3
1-ブテン含量 (m o 1 %)	2 3 . 1	2 6 . 4	3 4 . 5
極限粘度 $[\eta]$ (d 1 / g)	1 . 9 1	1 . 6 0	1 . 9 5
$M_w/M_n$	3 . 4 0	2 . 0 5	2 . 0 3
B 値	0 . 9 2	1 . 0 0	1 . 1 5
トリアドアイソタクティシティー (%)	9 9	9 9	9 9
2, 1-挿入に基づく異種結合の割合 (%)	< 0 . 0 1	0 . 0 2	0 . 1
融点 (°C)	1 1 0 . 0	8 8 . 4	6 9 . 5
1 4 6 exp (-0 . 0 2 2 M)	8 7 . 8	8 1 . 7	6 8 . 3
1 2 5 exp (-0 . 0 3 2 M)	5 9 . 7	5 3 . 7	4 1 . 4
1 4 6 exp (-0 . 0 2 6 5 M)	7 9 . 2	7 2 . 5	5 8 . 5
1 / 2 結晶化時間(分)			3 3 . 1

## [実施例4]

スクリュー径40mm $\phi$ の押出し機および幅400mmのTーダイを兼ね備えたエアーナイフ方式のキャスト成形機に、ポリプロピレン-1を70重量%および実施例1で得られたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体30重量%供給し、樹脂温度230°C、チル温度30°Cの条件にて厚み50μmのフィルムを得た。得られたフィルムの機械物性およびヒートシール性を表3に示す。

## 10 [実施例5～6、比較例4～6]

使用したプロピレン・1-ブテンランダム共重合体を表3記載の通りとした以外は実施例4と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの評価結果を表3に示す。

(表3)

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4	比較例 5	比較例 6
樹脂組成						
PP-1 %	70	70	70	70	70	70
PBR-1 %	30					
PBR-2 %		30				
PBR-3 %			30			
PBR-C1 %				30		
PBR-C2 %					30	
PBR-C3 %						30
引張試験						
降伏点応力 Mpa	14	15	13	15	15	14
破断点伸び %	650	650	650	650	650	650
初期弾性率 MPa	490	530	430	590	570	490
ヘイズ %	2.0	1.8	1.6	1.8	2.6	2.4
ヘイズ % (80°C×1日)	2.1	1.8	1.6	3.9	2.7	2.5
耐ブロッキング性 N/m	0.2	0.2	0.2	0.6	0.2	0.2
スリップ性						
静	0.63	0.60	0.68	0.82	0.65	0.74
動	0.51	0.46	0.54	0.74	0.59	0.60

## [実施例7]

実施例3で得られたプロピレン・1-ブテンランダム共重合体(PBR-3)

5 50重量%とポリプロピレン-2(PP-2)50重量%からなる組成物を40mmφの単軸押出機にて造粒し、ペレット状にした。得られたペレットを300mm幅のダイスを兼ね備えたキャスト成形機に供給し、樹脂温度230°Cにて250μmのシートとした。さらに、得られたシートを9cm角に切り出し、卓上延伸機を使用してMD方向に5倍延伸した。得られた延伸フィルムの10 収縮率を以下の方法により測定した。結果を表4に示す。

[収縮率] 延伸フィルムを15mm×150mm(延伸方向)にスリットした

サンプルを 90 °C の温水中に 10 秒間浸し、収縮した長さと収縮前の長さから収縮率を求めた。

[比較例 7 ~ 8]

5 プロピレン・1-ブテンランダム共重合体を表 4 記載の通りとした以外は実施例 7 と同様にして延伸フィルムを得た。得られた延伸フィルムの評価結果を表 4 に示す。

(表 4)

	実施例 7	比較例 7	比較例 8
樹脂組成			
PP-2 %	50	50	50
PBR-3 %	50		
PBR-C1 %		50	
PBR-C3 %			50
収縮率 (%)	32	25	28

[実施例 1 b]

10 スクリュー径 30 mm φ の押出機（コア層用）とスクリュー径 25 mm φ の押出機（両シーラント層）および幅 200 mm の T-ダイを兼ね備えたエアーナイフ方式の 2 種 3 層キャスト成形機を用いて図 1 に示すような未延伸シートサンプルを作成した。コア層はポリプロピレン-3 (PP-3) からなり、両シーラント層はポリプロピレン-1 (PP-1) を 75 重量部、PBR-2 を 15 25 重量部、さらにこれらの合計 100 重量部に対してアンチブロッキング剤を 0.1 重量部添加したものからなる。このときのコア層および両シーラント層の厚みはそれぞれ 600 μm および 80 μm である。

次いで、得られた未延伸シートサンプルを 10 cm 角に切出し、バッチ式の 2 軸延伸機を用いて 5 × 8 倍に延伸し、およそ 22 ~ 24 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。このときの延伸条件は、予熱 2 min、延伸温度 160 °C、延伸後フィルムのアニーリング 2 min である。このフィルムの物性値を表 5 に示す。

[実施例 2 b]

実施例 1 bにおいて、両シーラント層に用いた PBR-2 を PBR-3 とした以外は、全て実施例 1 b と同様の方法でおよそ 22~24 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。このフィルムの物性値を表 5 に示す。

5 [実施例 3 b]

実施例 2 bにおいて、ポリプロピレン-1 を 50 重量部、PBR-3 を 50 重量部とした以外は、全て実施例 2 b と同様の方法でおよそ 22~24 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。このフィルムの物性値を表 5 に示す。

[比較例 1 b]

10 実施例 1 bにおいて、両シーラント層に用いた PBR-2 を PBR-C1 とした以外は、全て実施例 1 b と同様の方法でおよそ 22~24 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。このフィルムの物性値を表 5 に示す。

[比較例 2 b]

15 実施例 1 bにおいて、両シーラント層に用いた PBR-2 を PBR-C2 とした以外は、全て実施例 1 b と同様の方法でおよそ 22~24 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。このフィルムの物性値を表 5 に示す。

[比較例 3 b]

20 実施例 1 bにおいて、両シーラント層に用いた PBR-2 を PBR-C3 とした以外は、全て実施例 1 b と同様の方法でおよそ 22~24 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。このフィルムの物性値を表 5 に示す。

[比較例 4 b]

比較例 2 bにおいて、ポリプロピレン-1 を 50 重量部、PBR-C3 を 50 重量部とした以外は、全て比較例 3 b と同様の方法でおよそ 22~24 μm の 2 軸延伸フィルムを得た。このフィルムの物性値を表 5 に示す。

25 本発明のプロピレン・1-ブテン共重合体 (PBR-2、3) を用いた 2 軸延伸フィルムは、ヒートシール強度が 2 (N/15 mm) に達する温度が 90 °C 以下となり、比較例 1 b と比べて大幅に低温ヒートシール性に優れるフィルムが得られた。また、耐ブロッキング性も良好であり、低温ヒートシール性と耐

ブロッキング性のバランスにも優れる。

また、本発明に用いたプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR-2、3）は、比較例で用いた同一融点のプロピレン・1-ブテン共重合体（PBR-C2、C3）に比べて結晶化速度が比較的速いため、これらを用いた2軸延伸フィルム  
5 はホットタック性、およびフィルムの透明性にも優れる。

(表5)

	実施例1 b	実施例2 b	実施例3 b
ポリプロピレン-1 (重量部)	75	75	50
PBR-2 (重量部)	25		
PBR-3 (重量部)		25	50
曇り度（ヘイス） (%)	11.0	13.2	13.9
曇り度の経時変化 (%)	13.3	14.3	14.0
スリップ性／静摩擦	0.8	0.8	0.8
スリップ性／動摩擦	0.6	0.6	0.7
耐ブロッキング性 (N/m)	0.14	0.14	0.27
ヒートシール強度 (N/15mm)			
65°C		0	0.3
70°C	0	0.3	3.1
80°C	0.1	2.1	3.3
90°C	2.6	3.5	3.2
100°C	3.7	3.7	3.4
110°C	3.6	3.6	
120°C	3.6		
ホットタック性 (mm)			
80°C		300	255
90°C	300	220	100
100°C	210	120	40
110°C	125	60	15
120°C	40	25	15
130°C	20	15	
140°C	15	15	

(表5(つづき))

	比較例1 b	比較例2 b	比較例3 b	比較例4 b
ポリプロピレンー1 (重量部)	75	75	75	50
P B R-C1 (重量部)	25			
P B R-C2 (重量部)		25		
P B R-C3 (重量部)			25	50
曇り度 (ヘイズ) (%)	13.5	15.4	23.7	25.9
曇り度の経時変化 (%)	17.3	17.2	26.6	27.9
スリップ性/静摩擦	0.7	0.8	0.9	0.9
スリップ性/動摩擦	0.6	0.6	0.7	0.7
耐ブロッキング性 (N/m)	0.15	0.13	0.14	0.26
ヒートシール強度 (N/15mm)				
65°C			0	0.3
70°C			0.2	2.9
80°C	0	0	2.3	3.5
90°C	0.2	2.3	3.3	3.4
100°C	2.4	3.4	3.3	3.4
110°C	3.3	3.6	3.4	
120°C	3.5	3.6		
130°C	3.8			
ホットタック性 (mm)				
80°C				300
90°C		300	300	270
100°C	300	260	185	115
110°C	200	155	120	60
120°C	150	45	75	35
130°C	70	20	20	20
140°C	20	15	20	

以下に前記一般式(2a)で表わされる遷移金属化合物および本遷移金属化合物を用いた触媒および重合に関する実施例、比較例を記載する。

## [ポリマー中のエチレン含量]

日本分光社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-610を用い、プロピレンのメチル基に基づく横揺れ振動 $1155\text{ cm}^{-1}$ 付近の面積とC-H伸縮振動による倍音吸収 $4325\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸光度を求め、その比から検量線

5 ( $^{13}\text{C-NMR}$ にて標準試料を用いて標定した標準試料を用い作成)により算出した。

[極限粘度 ( $[\eta]$ ) ]

離合社製自動動粘度測定装置VMR-053PCおよび改良ウベローデ型毛細管粘度計を用い、デカリソ、 $135^\circ\text{C}$ での比粘度 $\eta_{sp}$ を求め、下式より極限粘度を算出した。

10  $[\eta] = \eta_{sp} / \{C(1 + K \cdot \eta_{sp})\}$

(C: 溶液濃度 [ $\text{g}/\text{dl}$ ]、K: 定数)

## [重量平均分子量 (Mw) 、数平均分子量 (Mn) ]

15 ウォーターズ社製Alliance GPC 2000を用い、濃度 $0.1\text{ wt\%}$ の試料溶液 $500\mu\text{l}$ を流量 $1.0\text{ ml}/\text{分}$ で移動させることにより、測定を行った。標準ポリスチレンは東ソー社製を用い、各重合体に換算した分子量として算出した。

分離カラム: TSKgel GMH6-HTおよびTSKgel GMH6-HTL 各内径 $7.5\text{ mm}$ 、長さ $300\text{ mm}$ を2本ずつ)

カラム温度:  $140^\circ\text{C}$

20 移動相: o-ジクロロベンゼン

検出器: 示差屈折計

## [融点 (Tm) ]

25 パーキンエルマー社製Pyris1を用い、窒素雰囲気下( $20\text{ ml}/\text{min}$ )、約 $5\text{ mg}$ の試料を $200^\circ\text{C}$ まで昇温・10分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で $30^\circ\text{C}$ まで冷却した。 $30^\circ\text{C}$ で5分間保持した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で $200^\circ\text{C}$ まで昇温させた時の結晶溶融ピークのピーク頂点から算出した。

以下の合成例で得られた化合物の構造は、 $270\text{ MHz }^1\text{H-NMR}$  (日本電子GSH-270)、FD-質量分析 (日本電子SX-102A) 等を用い

て決定した。

[実施例 1 c]

ジフェニルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリドの合成

5 (1) 3-tert-ブチル-1-メチル-6,6-ジフェニルフルベンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で2.73gの3-tert-ブチル-1-メチルシクロペントジエン(20.1mmol)を30mlの脱水テトラヒドロフランに溶解した。この溶液に13.5mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58M:21.3mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で3日間攪拌した。この反応溶液に10.5mlのヘキサメチルリン酸トリアミド(60.4mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。3.87gのベンゾフェノン(21.2mmol)を40mlの脱水テトラヒドロフランに溶解した溶液を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。反応混合物に5.0mlの塩酸水溶液(1N)を氷浴中で徐々に滴下し、室温でしばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、饱和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および饱和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤黒色液体を得た。300gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒:n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、3.28g(10.9mmol)の赤橙色固体として目的化合物を得た(収率:54%)。

(2) (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル)（フルオレニル）ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で1.75gのフルオレン(10.5mmol)を40mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に7.0mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58M:11.1mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去する

ことにより得られた赤橙色固体に、グローブボックス内で 3.17 g の 3-tert-ブチル-1-メチル-6,6-ジフェニルフルベン (10.6 mmol) を加え、50 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。断続的に 50 °C のオイルバス中で還流させながら 120 時間、室温で 496 時間攪拌した。反応混合物に 50 ml の蒸留水を冰浴中で徐々に滴下した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、蒸留水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤色オイルを得た。エタノールから再結晶し、減圧乾燥することにより、0.648 g (1.39 mmol) の薄黄色固体として目的化合物を得た (收率: 13%)。

10 (3) ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 200 ml の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 0.642 g の (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジフェニルメタン (1.38 mmol) を 40 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 1.85 ml の n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M: 2.92 mmol) を室温で徐々に滴下した。還流下で 6 時間攪拌した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた赤橙色固体に、グローブボックス内で 0.325 g の四塩化ジルコニウム (1.39 mmol) を加え、ドライアイス/メタノール浴中で冷却した。この反応混合物中にドライアイス/メタノール浴中で充分に冷却した 50 ml の脱水ジエチルエーテルをキャスター管により移液し、徐々に室温に戻しながら 4 日間攪拌した。反応混合物をグローブボックス中に導入し、溶媒を減圧留去した。50 ml の脱水ヘキサンでリスマリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮して得られた固体を脱水ジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、35 mg (0.056 mmol) の赤桃色固体として目的化合物を得た。また、フィルター上の赤橙色固体を少量のジクロロメタンで洗浄し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた赤褐色固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、

減圧乾燥することにより、11mg (0.018mmol) の赤桃色固体として目的化合物を得た (收率: 5%)。同定は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>, TMS基準) : / ppm 1.10 (s, 5 H), 1.90 (s, 3 H), 5.68 (d, 1 H), 6.19 (d, 1 H), 6.18-6.31 (m, 1 H), 6.87-6.93 (m, 1 H), 6.98-7.09 (m, 2 H), 7.20-7.55 (m, 8 H), 7.77-7.81 (m, 1 H), 7.90-7.95 (m, 3 H), 8.11-8.15 (m, 2 H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 626 (M<sup>+</sup>)

10 [実施例2c]

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1) (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で3.01gの3,6-ジ-tert-ブチルフルオレン (10.8mmol) を80mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に7.6mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.56M: 11.9mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液に4.86gの3-tert-ブチル-1-メチル-6,6-ジフェニルフルベン (16.2mmol) を50mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で13日間攪拌した。反応混合物に30mlの蒸留水を氷浴中で徐々に滴下した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、蒸留水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤色固体を得た。エタノールから再結晶し、減圧乾燥することにより、4.42g (7.63mmol) の薄黄色固体として目的化合物を得た (收率: 71%)。

(2) ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 50 ml のシュレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 1.42 g の (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジフェニルメタン (2.45 mmol) を 30 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 5.0 ml の n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.56 M : 7.80 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で 2 日間攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた薄橙色固体を脱水ペンタンで洗净し、減圧乾燥することにより薄橙色固体を得た。この固体に 30 ml の脱水ジエチルエーテルを加え、ドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0.515 g の四塩化ジルコニウム (2.21 mmol) を添加した。徐々に室温に戻しながら 3 日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ペンタンでリスマリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮することで得られた固体を少量の脱水トルエンで洗净し、減圧乾燥することにより、894 mg (1.21 mmol) の赤桃色固体として目的化合物を得た (收率: 49%)。同定は、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルおよび FD-質量分析スペクトルで行った。以下に 20 その測定結果を示す。

<sup>1</sup>H-NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>, TMS 基準) : / ppm 1.11 (s, 9 H), 1.41 (s, 9 H), 1.42 (s, 9 H), 1.88 (s, 3 H), 5.62 (d, 1 H), 6.12 (d, 1 H), 6.17-6.21 (m, 1 H), 6.95-7.02 (m, 2 H), 7.10-7.45 (m, 7 H), 7.79-7.82 (m, 2 H), 7.91-7.97 (m, 3 H), 8.04-8.07 (m, 2 H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 738 (M<sup>+</sup>)

[実施例 3 c]

ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニ

ル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1) (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200mlの三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で2.53gの2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン(9.10mmol)を70mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に6.4mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56M: 9.98mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液に3.01gの3-tert-ブチル-1-メチル-6,6-ジフェニルフルベン(10.0mmol)を40mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で7日間攪拌した。反応混合物を100mlの塩酸水溶液(1N)に添加した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤褐色液体を得た。180gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒: n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去後、メタノールから再結晶し、減圧乾燥することにより、1.65g(2.85mmol)の薄黄色固体として目的化合物を得た(收率: 31%)。

(2) ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた50mlのシュレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.502gの(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジフェニルメタン(0.868mmol)を30mlの脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.40mlのn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56M: 2.18mmol)を氷浴中で徐々に滴下し

た後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた橙色固体を脱水ペンタンで洗浄し、減圧乾燥することにより橙色固体を得た。この固体に30m1の脱水ジエチルエーテルを加え、ドライアイス／メタノール浴で充分に冷却した後、0.206gの四塩化ジルコニウム(0.882mmol)を  
5 添加した。徐々に室温に戻しながら2日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ヘキサンでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮することで得られた固体を少量の脱水トルエンで洗浄し、減圧乾燥することにより、140mg(0.  
10 1.89mmol)の桃色固体として目的化合物を得た(収率: 22%)。同定は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(CDC1<sub>3</sub>, TMS基準): δ/ ppm 0.99(s, 9H), 1.09(s, 9H), 1.12(s, 9H), 1.91(s, 3H), 5.65(d, 1H), 6.14(d, 1H), 6.23(m, 1H), 7.03(m, 1H),  
15 7.18-7.46(m, 6H), 7.54-7.69(m, 2H), 7.80-7.83(m, 1H), 7.95-8.02(m, 5H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 738 (M<sup>+</sup>)

#### [実施例4c]

ジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(1) 3-tert-ブチル-1-メチル-6,6-ジ(p-トリル)フルベンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200m1の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で1.56gの水酸化カリウム粉末(27.8mmol)および100m1の脱水ジメトキシエタンを加えた。この懸濁液に2.46gの3-tert-ブチル-1-メチルシクロヘンタジエン(18.0mmol)を室温で徐々に滴下し、還流下で2時間攪拌した。その後、3.99gの4,4'-ジメチルベンゾフェノン(19.0mmol)を

40 ml の脱水ジメトキシエタンに溶解した溶液を徐々に滴下し、還流下で3日間攪拌した。反応混合物に50 ml の塩酸水溶液(1 N)を冰浴中で徐々に滴下し、室温でしばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤黒色液体を得た。170 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒: n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、2.55 g (7.76 mmol) の赤色固体として目的化合物を得た(収率: 43%)。

(2) (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジ(p-トリル)メタンの合成  
マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200 ml の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.373 g のフルオレン(2.25 mmol)を60 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.16 ml のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.56 M: 2.50 mmol)を冰浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液に1.10 g の3-tert-ブチル-1-メチル-6,6-ジ(p-トリル)フルベン(3.36 mmol)を60 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で10日間攪拌した。反応混合物に30 ml の蒸留水を冰浴中で徐々に滴下した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、蒸留水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤褐色液体を得た。80 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒: n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去後、ヘキサンから再結晶し、減圧乾燥することにより、0.140 g (0.282 mmol) の薄黄色固体として目的化合物を得た(収率: 13%)。

(3) ジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた100 ml のシ

ユレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 0.496 g の (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジ (p-トリル) メタン (1.00 mmol) を 20 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 1.35 ml の n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M : 2.13 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液をドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0.231 g の四塩化ジルコニウム (0.990 mmol) を添加した。徐々に室温に戻しながら 4 日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ペンタンでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮することで得られた固体を少量の脱水ジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、赤桃色固体として目的化合物を得た。また、フィルター上の桃色固体を少量のジクロロメタンで洗浄し、ろ液から溶媒を減圧留去した。得られた赤桃色固体を少量のジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、赤桃色固体として目的化合物を得た。合わせて 222 mg (0.340 mmol) の目的化合物を得た (収率: 34%)。同定は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>, TMS基準) : / ppm 1.09 (s, 9H), 1.90 (s, 3H), 2.32 (s, 6H), 5.67 (d, 1H), 6.17 (d, 1H), 6.34-6.37 (m, 1H), 6.88-6.93 (m, 1H), 6.98-7.24 (m, 6H), 7.46-7.53 (m, 2H), 7.62-7.66 (m, 1H), 7.76-7.80 (m, 3H), 8.10-8.14 (m, 2H)  
FD-質量分析スペクトル: M/z = 654 (M<sup>+</sup>)

[比較例 1c]  
25 ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

(1) 2-tert-ブチル-6,6-ジフェニルフルベンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 300 ml の三

口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 4.75 g の 3-tert-ブチルーシクロペンタジエン (38.9 mmol) を 100 ml の脱水テトラヒドロフランに溶解した。この溶液に 26 ml の n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M: 41.1 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液にモレキュラーシーブ 4 Å で乾燥した 21 ml のヘキサメチルリン酸トリアミド (121 mmol) を氷浴中で加え、さらに室温で 1 時間攪拌した。10.2 g のベンゾフェノン (56.0 mmol) を 30 ml の脱水テトラヒドロフランに溶解した溶液を氷浴中で徐々に滴下し、室温で 1 日攪拌した。反応混合物に 100 ml の塩酸水溶液 (5%) を添加した後、ヘキサンを加え有機層を分離し、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより暗褐色オイルを得た。400 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ (展開溶媒: n-ヘキサン) により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、4.42 g (15.4 mmol) の橙色固体として目的化合物を得た (収率 40%)。

(2) (3-tert-ブチルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジフェニルメタンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 200 ml の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 0.76 g のフルオレン (4.57 mmol) を 40 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 3.1 ml の n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.57 M: 4.87 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた赤橙色固体に、2.40 g の 2-tert-ブチル-6,6-ジフェニルフルベン (8.38 mmol) を 150 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で 7 日間攪拌した。反応混合物を 150 ml の塩酸水溶液 (2%) に添加した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより橙褐色オイルを得た。ヘキサンか

ら再結晶することにより 1.03 g (2.28 mmol) の薄黄色固体として目的化合物を得た。また、100 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ (展開溶媒: n-ヘキサン) により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、0.370 g (0.817 mmol) の黄色固体として目的化合物を得た (収率: 67%)。

(3) ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 50 ml のシュレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 0.571 g の (3-tert-ブチルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジフェニルメタン (1.26 mmol) を 20 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 1.85 ml の n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.57 M: 2.90 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液をドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0.528 g の四塩化ジルコニウム・テトラヒドロフラン錯体 (1:2) (1.40 mmol) を添加した。徐々に室温に戻しながら 2 日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ジエチルエーテルでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。フィルター上の橙色固体を少量の脱水ジクロロメタンで洗浄し、ろ液の溶媒を減圧留去することにより、565 mg (0.922 mmol) の赤色固体として目的化合物を得た (収率: 73%)。

同定は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>, TMS基準) : / ppm 1.19 (s, 9 H), 5.59 (t, 1 H), 5.76 (t, 1 H), 6.22 (t, 1 H), 6.35-6.42 (m, 2 H), 6.94-7.03 (m, 2 H), 7.24-7.36 (m, 4 H), 7.39-7.49 (m, 2 H), 7.52-7.60 (m, 2 H), 7.82-7.99 (m, 4 H), 8.15-8.20 (m, 2 H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 612 (M<sup>+</sup>)

## 〔実施例 5 c〕－エチレン重合－

充分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、エチレンを 100 リットル／時間の量で流通させ、50 °C で 20 分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した 30 ml の枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記〔実施例 1 c〕で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 0.5 μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53 M$ ) 0.5 mmol を加え、30 分間攪拌した。エチレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.0 M$ ) 1.0 mmol を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを 100 リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50 °C で 3 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80 °C で 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは 0.58 g であり、重合活性は 23.3 kg-PE/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 10.5 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 695,000$ 、 $M_w/M_n = 3.6$  であった。

## 〔実施例 6 c〕－エチレン重合－

遷移金属化合物として上記〔実施例 2 c〕で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例 5 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 1.02 g であり、重合活性は 41.0 kg-PE/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 15.1 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 1,066,000$ 、 $M_w/M_n = 4.4$  であった。

## 〔実施例 7 c〕－エチレン重合－

遷移金属化合物として上記〔実施例 3 c〕で合成したジフェニルメチレン (3-

—tert—ブチル—5—メチル—シクロペンタジエニル) (2,7—ジ—tert—ブチル—フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例 5c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 0.50 g であり、重合活性は 20.0 kg—PE/mmol—Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 13.8 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 1,068,000$ 、 $M_w/M_n = 4.2$  であった。

〔実施例 8c〕—エチレン重合—

遷移金属化合物として上記〔実施例 4c〕で合成したジ(p—トリル)メチレン(3—tert—ブチル—5—メチル—シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを加え、2 分間重合させた以外は、実施例 5c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 0.62 g であり、重合活性は 37.3 kg—PE/mmol—Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 10.4 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 672,000$ 、 $M_w/M_n = 3.3$  であった。

15 〔比較例 2c〕—エチレン重合—

遷移金属化合物としてジメチルメチレン(3—tert—ブチル—5—メチル—シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO 0 1/27124 号パンフレットに記載の方法で合成) を加えた以外は、実施例 5c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 1.97 g であり、重合活性は 79.7 kg—PE/mmol—Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 8.86 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 635,000$ 、 $M_w/M_n = 3.4$  であった。

〔比較例 3c〕—エチレン重合—

遷移金属化合物としてジメチルメチレン(3—tert—ブチル—5—メチル—シクロペンタジエニル) (3,6—ジ—tert—ブチル—フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO 01/27124 に記載の方法で合成) を加えた以外は、実施例 5c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 1.69 g であり、重合活性は 67.0 kg—PE/mmol—Zr·hr であった。

ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 6.44 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 759,000$ 、 $M_w/M_n = 4.0$ であった。

[比較例 4 c] -エチレン重合-

遷移金属化合物として上記[比較例 1 c]で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例 5 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 1.77 g であり、重合活性は  $70.4 \text{ kg-PE/mmol-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 10.6 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 994,000$ 、 $M_w/M_n = 4.5$  であった。

[実施例 9 c] -プロピレン重合-

充分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、プロピレンを 150 リットル/時間の量で流通させ、50°C で 20 分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した 30 ml の枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記[実施例 1 c]で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $5.0 \mu\text{mol}$ 、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53 \text{ M}$ )  $5.0 \text{ mmol}$  を加え、30 分間攪拌した。プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ M}$ )  $1.0 \text{ mmol}$  を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。プロピレンを 150 リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50°C で 30 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80°C で 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン  $9.46 \text{ g}$  であり、重合活性は  $3.78 \text{ kg-PP/mmol-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 128.2^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 1.05 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 108,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$  であった。

## 〔実施例 10 c〕 —プロピレン重合—

遷移金属化合物として上記〔実施例 2 c〕で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例 5 9 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 1.30 g であり、重合活性は 0.52 kg-PP/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 136.7^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.89 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 88,000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$  であった。

## 〔実施例 11 c〕 —プロピレン重合—

遷移金属化合物として上記〔実施例 3 c〕で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 4.1 μmol を加えた以外は、実施例 9 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 3.58 g であり、重合活性は 1.73 kg-PP/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 133.8^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 1.87 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 218,000$ 、 $M_w/M_n = 1.9$  であった。

## 〔実施例 12 c〕 —プロピレン重合—

遷移金属化合物として上記〔実施例 4 c〕で合成したジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例 9 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 10.1 g であり、重合活性は 3.99 kg-PP/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 128.0^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 1.02 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 94,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$  であった。

## 〔比較例 5 c〕 —プロピレン重合—

遷移金属化合物としてジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド(WO 0

1 / 2 7 1 2 4 に記載の方法で合成) を加えた以外は、実施例 9 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 0.7 2 g であり、重合活性は 0.28 kg-PP/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 133.6^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 1.14 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 5 77,000$ 、 $M_w/M_n = 2.0$  であった。

[比較例 6 c] —プロピレン重合—

遷移金属化合物としてジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO 01 / 27124 に記載の方法で合成) を加えた以外は、実施例 9 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 0.91 g であり、重合活性は 0.37 kg-PE/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 142.4^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.95 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 95,000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$  であった。

[比較例 7 c] —プロピレン重合—

遷移金属化合物として上記 [比較例 1 c] で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドを加えた以外は、実施例 9 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 6.35 g であり、重合活性は 2.5 5 kg-PP/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $T_m = 126.5^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.33 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 26,000$ 、 $M_w/M_n = 1.6$  であった。

[実施例 13 c] —エチレン/プロピレン共重合—

充分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、エチレンを 25 リットル/時間およびプロピレンを 1 25 リットル/時間の量で流通させ、50°C で 20 分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した 30 ml の枝付きフラスコにマグネチックスター ラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記 [実施例 1 c] で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニ

ル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 2.5 μm o l、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液 (A 1 = 1.53 M) 2.5 mm o l を加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (A 1 = 1.0 M) 1.0 mm o l を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50°Cで20分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは16.4 gであり、重合活性は19.8 kg-Polymer/mm o l-Zr · hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 18 mol %、 $[\eta] = 1.20 \text{ dl/g}$  であった。

[実施例 14 c] —エチレン／プロピレン共重合一

エチレンを50リットル／時間およびプロピレンを100リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例 13 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは19.9 gであり、重合活性は23.6 kg-Polymer/mm o l-Zr · hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 30 mol %、 $[\eta] = 1.23 \text{ dl/g}$  であった。

[実施例 15 c] —エチレン／プロピレン共重合一

エチレンを75リットル／時間およびプロピレンを75リットル／時間の量で流通させ、10分間重合させた以外は、実施例 13 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは11.9 gであり、重合活性は28.6 kg-Polymer/mm o l-Zr · hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 46 mol %、 $[\eta] = 1.47 \text{ dl/g}$  であった。

[実施例 16 c] —エチレン／プロピレン共重合一

充分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを 1

25リットル／時間の量で流通させ、50°Cで20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mlの枝付きフラスコにマグネチックスターーラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記〔実施例2c〕で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルーシクロペンタジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.5μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液(A1=1.53M)2.5mmolを加え、30分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=1.0M)1.0mmolを添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを25リットル／時間およびプロピレンを125リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50°Cで20分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは4.4gであり、重合活性は5.40kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=19mol%、 $[\eta]=0.88\text{dl/g}$ であった。

〔実施例17c〕 エチレン／プロピレン共重合一

エチレンを50リットル／時間およびプロピレンを100リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例16cと同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは6.98gであり、重合活性は8.39kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=37mol%、 $[\eta]=0.94\text{dl/g}$ であった。

〔実施例18c〕 エチレン／プロピレン共重合一

エチレンを75リットル／時間およびプロピレンを75リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例16cと同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは8.89gであり、重合活性は10.7kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=

4.6 mol %、 $[\eta] = 1.30 \text{ dl/g}$  であった。

[実施例 19c] エチレン/プロピレン共重合

充分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、エチレンを 25 リットル/時間およびプロピレンを 1

5 25 リットル/時間の量で流通させ、50°Cで 20 分以上保持させておいた。

一方、充分に窒素置換した 30 ml の枝付きフラスコにマグネチックスター ラー チップを入れ、これに遷移金属化合物として上記 [実施例 3c] で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

10 のトルエン溶液 2.5 μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53 \text{ M}$ ) 2.5 mmol を加え、30 分間攪拌した。エチレン/プロ

ピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ M}$ ) 1.0 mmol を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを 25 リットル/時間およびプロ

15 ピレンを 125 リットル/時間の量で連続的に供給し、常圧下、50°Cで 10 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸

を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80°Cで 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは 7.6

20 g であり、重合活性は 18.3 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 14 mol %、 $[\eta] = 1.59 \text{ dl/g}$  であった。

[実施例 20c] エチレン/プロピレン共重合

エチレンを 50 リットル/時間およびプロピレンを 100 リットル/時間の量で流通させた以外は、実施例 19c と同じ条件で重合を行った。得られた

25 ポリマーは 9.53 g であり、重合活性は 22.9 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 30 mol %、 $[\eta] = 1.55 \text{ dl/g}$  であった。

[実施例 21c] エチレン/プロピレン共重合

エチレンを 7.5 リットル／時間およびプロピレンを 7.5 リットル／時間の量で流通させ、8 分間重合させた以外は、実施例 19 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 7.94 g であり、重合活性は 23.8 kg-Polymer/mmole-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 39 mol %、 $[\eta] = 1.65 \text{ dl/g}$  であった。

[実施例 22 c] —エチレン／プロピレン共重合—

充分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、エチレンを 25 リットル／時間およびプロピレンを 125 リットル／時間の量で流通させ、50 °C で 20 分以上保持させておいた。

一方、充分に窒素置換した 30 ml の枝付きフラスコにマグネチックスター ラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記 [実施例 4 c] で合成したジ(p-トリル)メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペニタジェニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 2.5 μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53 M$ ) 2.5 mmol を加え、30 分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.0 M$ ) 1.0 mmol を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを 25 リットル／時間およびプロピレンを 125 リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50 °C で 10 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80 °C で 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは 9.52 g であり、重合活性は 22.9 kg-Polymer/mmole-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 19 mol %、 $[\eta] = 0.97 \text{ dl/g}$  であった。

[実施例 23 c] —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを 50 リットル／時間およびプロピレンを 100 リットル／時間の量で流通させた以外は、実施例 22 c と同じ条件で重合を行った。得られた

ポリマーは 12.0 g であり、重合活性は 28.8 kg-Polymer/mm<sup>ol</sup>-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 32 mol%、[η] = 1.17 dl/g であった。

[実施例 24c] —エチレン／プロピレン共重合—

5 エチレンを 75 リットル／時間およびプロピレンを 75 リットル／時間の量で流通させ、5 分間重合させた以外は、実施例 22c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 8.82 g であり、重合活性は 42.4 kg-Polymer/mm<sup>ol</sup>-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 43 mol%、[η] = 1.29 dl/g であった。

10 [比較例 8c] —エチレン／プロピレン共重合—

充分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、エチレンを 25 リットル／時間およびプロピレンを 125 リットル／時間の量で流通させ、50°C で 20 分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した 30 ml の枝付きフラスコにマグネチックスター 15 チップを入れ、これに遷移金属化合物としてジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO 01/27124 に記載の方法で合成) のトルエン溶液 2.5 μmol、およびメチルアルミニノキサンのトルエン溶液 (A1 = 1.53 M) 2.5 mmol を加え、30 分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 (A1 = 1.0 M) 1.0 mmol を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを 25 リットル／時間およびプロピレンを 125 リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50°C で 20 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80°C で 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは 1.97 g であり、重合活性は 2.35 kg-Polymer/mm<sup>ol</sup>-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 31 mol%、[η] = 0.83 dl/g であった。

1/g であった。

[比較例 9 c] —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを 50 リットル／時間およびプロピレンを 100 リットル／時間の量で流通させた以外は、比較例 8 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 2.52 g であり、重合活性は  $3.03 \text{ kg-Polymer/mmole-Zr\cdothr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 44 mol%、 $[\eta] = 1.00 \text{ dl/g}$  であった。

[比較例 10 c] —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを 75 リットル／時間およびプロピレンを 75 リットル／時間の量で流通させた以外は、比較例 8 c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 3.29 g であり、重合活性は  $3.95 \text{ kg-Polymer/mmole-Zr\cdothr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 59 mol%、 $[\eta] = 1.30 \text{ dl/g}$  であった。

[比較例 11 c] —エチレン／プロピレン共重合—

充分に窒素置換した内容量 500 ml のガラス製オートクレーブにトルエン 250 ml を装入し、エチレンを 25 リットル／時間およびプロピレンを 125 リットル／時間の量で流通させ、50°C で 20 分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した 30 ml の枝付きフラスコにマグネチックスター ラーチップを入れ、これに遷移金属化合物としてジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO01/27124 号パンフレットに記載の方法で合成) のトルエン溶液  $2.5 \mu\text{mol}$ 、およびメチルアルミニオキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53 \text{ M}$ )  $2.5 \text{ mmol}$  を加え、30 分間攪拌した。エチレン／プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ M}$ )  $1.0 \text{ mmol}$  を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを 25 リットル／時間およびプロピレンを 125 リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50°C で 20 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを

添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80°Cで10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは0.34gであり、重合活性は0.40kg-Polymer/mmole<sub>1-Zr·hr</sub>であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=29mol%、[η]=0.58dL/gであった。

[比較例12c] —エチレン/プロピレン共重合—

エチレンを50リットル/時間およびプロピレンを100リットル/時間の量で流通させた以外は、比較例11cと同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは1.22gであり、重合活性は1.49kg-Polymer/mmole<sub>1-Zr·hr</sub>であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=45mol%、[η]=0.78dL/gであった。

[比較例13c] —エチレン/プロピレン共重合—

エチレンを75リットル/時間およびプロピレンを75リットル/時間の量で流通させた以外は、比較例11cと同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは2.19gであり、重合活性は2.63kg-Polymer/mmole<sub>1-Zr·hr</sub>であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=63mol%、[η]=1.18dL/gであった。

[比較例14c] —エチレン/プロピレン共重合—

充分に窒素置換した内容量500mLのガラス製オートクレーブにトルエン250mLを装入し、エチレンを25リットル/時間およびプロピレンを125リットル/時間の量で流通させ、50°Cで20分以上保持させておいた。一方、充分に窒素置換した30mLの枝付きフラスコにマグネチックスターーラーチップを入れ、これに遷移金属化合物として上記【比較例1c】で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液2.5μmol、およびメタルアルミニオキサンのトルエン溶液(A1=1.53M)2.5mmolを加え、30分間攪拌した。エチレン/プロピレンを流通させておいたガラス製オートクレーブ中にトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(A1=1.0M)

1. 0 mmol を添加し、次いで上記溶液を加え、重合を開始した。エチレンを 25 リットル／時間およびプロピレンを 125 リットル／時間の量で連続的に供給し、常圧下、50°C で 10 分間重合を行った後、少量のイソプロパノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、80°C で 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは 12.4 g であり、重合活性は 29.7 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 21 mol%、 $[\eta] = 0.46 \text{ dl/g}$  であった。

〔比較例 15c〕 —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを 50 リットル／時間およびプロピレンを 100 リットル／時間の量で流通させた以外は、比較例 14c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 13.5 g であり、重合活性は 32.4 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 35 mol%、 $[\eta] = 0.78 \text{ dl/g}$  であった。

〔比較例 16c〕 —エチレン／プロピレン共重合—

エチレンを 75 リットル／時間およびプロピレンを 75 リットル／時間の量で流通させた以外は、比較例 14c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 15.9 g であり、重合活性は 38.2 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 48 mol%、 $[\eta] = 0.72 \text{ dl/g}$  であった。重合結果を表 1c、表 2c にまとめて示す。

(表1 c)

		遷移金属化合物		MAO	重合時間	収量	重合活性	ポリマー中のエチレン含量	[η]	Mw	Mw/Mn	Tm
		Zr 温度 種類 [μ mol]	Al 温度 [mmol]									
実施例	9c	A	5	5	30	9.46	3.78	0	1.05	108	1.8	128.2
	13c	A	2.5	2.5	20	16.4	19.8	18	1.2	-	-	-
	14c	A	2.5	2.5	20	19.9	23.6	30	1.23	-	-	-
	15c	A	2.5	2.5	10	11.9	28.6	46	1.47	-	-	-
	5c	A	0.5	0.5	3	0.58	23.3	100	10.5	696	3.6	-
実施例	10c	B	5	5	30	1.3	0.52	0	0.89	88	1.7	136.7
	16c	B	2.5	2.5	20	4.49	5.4	19	0.88	-	-	-
	17c	B	2.5	2.5	20	6.98	8.39	37	0.94	-	-	-
	18c	B	2.5	2.5	20	8.89	10.7	46	1.3	-	-	-
	6c	B	0.5	0.5	3	1.02	41	100	15.1	1,066	4.4	-
実施例	11c	C	4.1	5	30	3.58	1.73	0	1.87	218	1.9	133.8
	19c	C	2.5	2.5	10	7.6	18.3	14	1.59	-	-	-
	20c	C	2.5	2.5	10	9.53	22.9	30	1.55	-	-	-
	21c	C	2.5	2.5	8	7.94	23.8	39	1.65	-	-	-
	7c	C	0.5	0.5	3	0.5	20	100	13.8	1,068	4.2	-
実施例	12c	D	5	5	30	10.1	3.99	0	1.02	94	1.8	128
	22c	D	2.5	2.5	10	9.52	22.9	19	0.97	-	-	-
	23c	D	2.5	2.5	10	12	28.8	32	1.17	-	-	-
	24c	D	2.5	2.5	5	8.82	42.4	43	1.29	-	-	-
	8c	D	0.5	0.5	2	0.62	37.3	100	10.4	672	3.3	-

重合条件：トルエン 250 ml, 温度 50°C, トライソブチルアルミニウム 1.0 mmol, モノマー/フィード量は各例参照

遷移金属化合物A：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル)  
(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物B：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル)  
(3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物C：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル)  
(2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物D：ジ(p-トリル)メチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル)  
(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

(表 2 c)

		遷移金属化合物		MAO	重合時間	収量	重合活性	ポリマー中のエチレン含量	[η]	Mw	Mw/Mn	Tm
		Zr 濃度	Al 濃度									
比較例	種類	[μmol]	[mmol]	[min]	[g]	[kg/mmol-Zr·h]	[mol%]	[dl/g]	[×10 <sup>3</sup> ]	[·]	[°C]	
	5c	E	5	5	30	0.72	0.28	0	1.14	77	2	133.6
	8c	E	2.5	2.5	20	1.97	2.35	31	0.83	-	-	-
	9c	E	2.5	2.5	20	2.52	3.03	44	1.00	-	-	-
	10c	E	2.5	2.5	20	3.29	3.95	59	1.30	-	-	-
	2c	E	0.5	0.5	3	1.97	79.7	100	8.86	635	3.4	-
比較例	6c	F	5	5	30	0.91	0.37	0	0.95	95	1.7	142.4
	11c	F	2.5	2.5	20	0.34	0.4	29	0.58	-	-	-
	12c	F	2.5	2.5	20	1.22	1.49	45	0.78	-	-	-
	13c	F	2.5	2.5	20	2.19	2.63	63	1.18	-	-	-
	3c	F	0.5	0.5	3	1.69	67	100	6.44	759	4	-
比較例	7c	G	5	5	30	6.35	2.55	0	0.33	26	1.6	126.5
	14c	G	2.5	2.5	10	12.4	29.7	21	0.46	-	-	-
	15c	G	2.5	2.5	10	13.5	32.4	35	0.78	-	-	-
	16c	G	2.5	2.5	10	15.9	38.2	48	0.72	-	-	-
	4c	G	0.5	0.5	3	1.77	70.4	100	10.6	994	4.5	-

重合条件：トルエン 250 ml, 温度 50°C, トリイソブチルアルミニウム 1.0 mmol, モノマーフィード量は各例参照

遷移金属化合物E：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物F：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロヘキサジエニル)(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物G：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチルシクロヘキサジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

##### 5 [実施例 25c] -エチレン/プロピレン加圧溶液共重合一

充分に窒素置換した内容量 1,000 ml のSUS製オートクレーブにヘプタン 425 ml を装入し、充分に攪拌しながらプロピレン 27.5 ml を装入した。この混合物を 60°Cまで加温してオートクレーブ内圧を 5.7 kg/cm<sup>2</sup> G とし、更にエチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 8.0 kg/cm<sup>2</sup> G とした。続いて、オートクレーブに装着し、充分に窒素置換した内容量 20 ml の触媒挿入用ポットに脱水トルエン 2.0 ml とトリイソブチル

アルミニウムのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.0\text{M}$ )  $0.5\text{mmol}$  の混合溶液を加え、窒素でオートクレーブに加圧装入した。次いで、触媒挿入用ポットに脱水トルエン  $2.0\text{ml}$  とメチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53\text{M}$ )  $0.2\text{mmol}$ 、および遷移金属化合物として上記〔実施例1c〕で合成したジフェニルメチレン ( $3-\text{tert-} \text{Bu}-5-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $0.2\mu\text{m}$  を加え、窒素でオートクレーブに加圧装入し、重合を開始した。オートクレーブ内圧を  $8.0\text{kg/cm}^2\text{G}$  に維持しながら  $60^\circ\text{C}$  で  $15$  分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマー溶液を加え、ポリマーを析出・濾別した後、 $80^\circ\text{C}$  で  $10$  時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは  $10.6\text{g}$  であり、重合活性は  $212\text{kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 =  $37\text{mol\%}$ 、 $[\eta] = 2.44\text{dL/g}$ 、 $M_w = 382,000$ 、 $M_w/M_n = 2.0$  であった。

〔実施例26c〕 —エチレン／プロピレン加圧溶液共重合一

メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53\text{M}$ )  $0.5\text{mmol}$ 、遷移金属化合物として上記〔実施例2c〕で合成したジフェニルメチレン ( $3-\text{tert-} \text{Bu}-5-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $0.5\mu\text{m}$  を加えた以外は、実施例25cと同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは  $11.4\text{g}$  であり、重合活性は  $91.1\text{kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 =  $39\text{mol\%}$ 、 $[\eta] = 1.78\text{dL/g}$ 、 $M_w = 228,000$ 、 $M_w/M_n = 1.9$  であった。

〔比較例17c〕 —エチレン／プロピレン加圧溶液共重合一

メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53\text{M}$ )  $0.5\text{mmol}$ 、遷移金属化合物としてジメチルメチレン ( $3-\text{tert-} \text{Bu}-5-\text{Me}-\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2$ ) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO01)

／27124号パンフレットに記載の方法で合成) のトルエン溶液 0.5 μm  
 ○1を加えた以外は、実施例 25c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 8.74 g であり、重合活性は  $69.9 \text{ kg-Polymer/mmole-Zr\cdothr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 45.5 mol%、 $[\eta] = 1.24 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 149,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$  であった。

### [比較例 18 c] エチレン/プロピレン加圧溶液共重合

メチルアルミノキサンのトルエン溶液 ( $A_1 = 1.53\text{M}$ )  $0.5\text{mmol}$ 、遷移金属化合物としてジメチルメチレン ( $3-\text{tert-}t\text{-ブチル}-5-\text{メチル-}$   
 10  $\text{シクロペンタジエニル}$ ) ( $3,6-\text{ジ-tert-}t\text{-ブチル-}2\text{-フルオレニル}$ ) ジル  
 コニウムジクロリド (WO01/27124号パンフレットに記載の方法で合  
 成) のトルエン溶液  $0.5\mu\text{mol}$  を加えた以外は、実施例25cと同じ条件  
 で重合を行った。得られたポリマーは  $10.8\text{g}$  であり、重合活性は  $86.6\text{k}$   
 15  $\text{g-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、  
 ポリマー中のエチレン含量 =  $43\text{mol\%}$ 、 $[\eta] = 1.06\text{dl/g}$ 、 $M_w = 124,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$  であった。重合結果を表3cにまとめて示す。

(表 3 c)

		遷移金属化合物		MAO	重合時間	収量	重合活性	ポリマー中のエチレン含量	[η]	Mw	Mw/Mn
		種類	Zr 濃度 [μ mol]	Al 濃度 [mmol]							
実施例	25c	A	0.2	0.2	15	10.6	212	37	2.44	382	2.0
	26c	B	0.5	0.5	15	11.4	91.1	39	1.78	228	1.9
比較例	17c	E	0.5	0.5	15	8.74	69.9	45	1.24	149	1.8
	18c	F	0.5	0.5	15	10.8	86.6	43	1.06	124	1.8

重合条件：ヘプタン 4.25 mL, プロピレン 27.5 mL, 温度 60°C, 圧力 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G, トリイソブチルアルミニウム 0.5 mmol

遷移金属化合物 A : ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 B : ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 E : ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 F : ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

### [実施例 27 c] 一プロピレンバルク重合一

充分に窒素置換した 50 mL の枝付きフラスコにマグネチックスターーラー チップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニノキサン (A1 = 7.10 mm<sup>2</sup> / g) のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で 0.24 mmol、遷移金属化合物として上記 [実施例 1 c] で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 1.08 μmol を加え、30 分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 (A1 = 1.0 M)

1.0 mmol および脱水ヘキサン 5.0 mL を加え、充分に窒素置換した内容量 2,000 mL の SUS 製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン 500 g を装入し、70°C で 40 分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは 80°C で 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 16.0 g であり、重合活性は 22.1 kg-PP/mmol-Zr · hr で

あつた。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 3.55 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 622,000$ 、 $M_w/M_n = 3.9$ 、 $T_m = 137.4^\circ\text{C}$ であった。

[実施例 28 c] —プロピレンバルク重合—

液体プロピレン 500 g を装入した後、水素 0.30 N 1 を加えた以外は、実施例 27 c と同じ条件で重合を行つた。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 67.4 g であり、重合活性は  $93.2 \text{ kg-PP/mmole-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.61 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 198,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、 $T_m = 142.7^\circ\text{C}$  であった。

[実施例 29 c] —プロピレンバルク重合—

充分に窒素置換した 50 m 1 の枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニオキサン ( $A_1 = 7.92 \text{ mmole/g}$ ) のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で 0.54 mmole、遷移金属化合物として上記 [実施例 2 c] で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 0.92  $\mu$  mole を加え、30 分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ M}$ ) 1.0 mmole および脱水ヘキサン 5.0 m 1 を加え、充分に窒素置換した内容量 2,000 m 1 の SUS 製オートクレープに導入した。その後、液体プロピレン 500 g を装入し、70°C で 40 分間重合を行つた後、オートクレープを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは 80°C で 10 時間、減圧乾燥を行つた。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン 6.30 g であり、重合活性は  $10.3 \text{ kg-PP/mmole-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 2.58 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 442,000$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ 、 $T_m = 144.8^\circ\text{C}$  であった。

[実施例 30 c] —プロピレンバルク重合—

液体プロピレン 500 g を装入した後、水素 0.30 N 1 を加えた以外は、実施例 29 c と同じ条件で重合を行つた。得られたポリマーはアイソタクチック

クポリプロピレン 99.8 g であり、重合活性は  $163 \text{ kg-PP/mm}^{\circ}\text{C-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.02 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 107,000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$ 、 $T_m = 155.1^\circ\text{C}$  であった。

[比較例 19c] —プロピレンバルク重合—

5 充分に窒素置換した 50 m l の枝付きフラスコにマグネチックスターラー  
チップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニオキサン ( $A_1 = 7.10 \text{ mm}^{\circ}\text{l/g}$ ) のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で  $0.24 \text{ mm}^{\circ}\text{l}$ 、  
遷移金属化合物としてジメチルメチレン ( $3-\text{tert-ブチル}-5-\text{メチル-}$   
 $シクロペントジエニル}$  (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (W001  
10 / 27124 号パンフレットに記載の方法で合成) のトルエン溶液  $1.35 \mu$   
 $\text{m}^{\circ}\text{l}$  を加え、30 分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキ  
サン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ M}$ )  $1.0 \text{ mm}^{\circ}\text{l}$  および脱水ヘキサン  $5.0 \text{ m}^{\circ}\text{l}$  を加  
え、充分に窒素置換した内容量  $2,000 \text{ m}^{\circ}\text{l}$  の SUS 製オートクレーブに導  
入した。その後、液体プロピレン  $500 \text{ g}$  を装入し、 $70^\circ\text{C}$  で 40 分間重合を  
15 行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止し  
た。ポリマーは  $80^\circ\text{C}$  で 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはア  
イソタクチックポリプロピレン  $39.9 \text{ g}$  であり、重合活性は  $44.2 \text{ kg-PP/mm}^{\circ}\text{C-Zr\cdot hr}$  であ  
った。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 3.19 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 489,000$ 、 $M_w/M_n = 2.6$ 、 $T_m = 140.9^\circ\text{C}$  で  
20 あった。

[比較例 20c] —プロピレンバルク重合—

液体プロピレン  $500 \text{ g}$  を装入した後、水素  $0.30 \text{ Nl}$  を加えた以外は、  
比較例 19c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチック  
ポリプロピレン  $101 \text{ g}$  であり、重合活性は  $112 \text{ kg-PP/mm}^{\circ}\text{C-Zr\cdot hr}$  であ  
った。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.85 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 229,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、 $T_m = 143.6^\circ\text{C}$  であ  
った。

[比較例 21c] —プロピレンバルク重合—

充分に窒素置換した 50 m l の枝付きフラスコにマグネチックスターラー

チップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミノキサン ( $A_1 = 7.9 \text{ mmol/g}$ ) のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で  $0.54 \text{ mmol}$  、遷移金属化合物としてジメチルメチレン ( $3\text{-tert-}\beta\text{-チル-}5\text{-メチルシクロペンタジエニル}$ ) ( $3,6\text{-ジ-tert-}\beta\text{-チル-}\beta\text{-フルオレニル}$ ) ジルコニウムジクロリド (WO 01/27124号パンフレットに記載の方法で合成) のトルエン溶液  $1.11 \mu\text{mol}$  を加え、30分間攪拌した。これにトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ M}$ )  $1.0 \text{ mmol}$  および脱水ヘキサン  $5.0 \text{ mL}$  を加え、充分に窒素置換した内容量  $2,000 \text{ mL}$  のSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン  $500 \text{ g}$  を装入し、 $70^\circ\text{C}$ で40分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは  $80^\circ\text{C}$ で10時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン  $8.23 \text{ g}$  であり、重合活性は  $11.2 \text{ kg-PP/mmol-Zr hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 3.35 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 437,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、 $T_m = 149.4^\circ\text{C}$  であった。

#### [比較例 22c] —プロピレンバルク重合—

液体プロピレン  $500 \text{ g}$  を装入した後、水素  $0.30 \text{ Nl}$  を加えた以外は、比較例 21c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン  $108 \text{ g}$  であり、重合活性は  $146 \text{ kg-PP/mmol-Zr hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.60 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 178,000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$ 、 $T_m = 158.2^\circ\text{C}$  であった。

#### [比較例 23c] —プロピレンバルク重合—

充分に窒素置換した  $50 \text{ mL}$  の枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミノキサン ( $A_1 = 7.10 \text{ mmol/g}$ ) のミネラルオイル懸濁液をアルミニウム換算で  $0.24 \text{ mmol}$  、遷移金属化合物として上記 [比較例 1c] で合成したジフェニルメチレン ( $3\text{-tert-}\beta\text{-チル-}5\text{-メチルシクロペンタジエニル}$ ) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液  $1.11 \mu\text{mol}$  を加え、30分間攪拌した。これに

トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( $A_1 = 1.0\text{M}$ )  $1.0\text{mmol}$  および脱水ヘキサン  $5.0\text{mL}$  を加え、充分に窒素置換した内容量  $2,000\text{mL}$  のSUS製オートクレーブに導入した。その後、液体プロピレン  $500\text{g}$  を装入し、 $70^\circ\text{C}$ で  $40$  分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをバージして重合を停止した。ポリマーは  $80^\circ\text{C}$ で  $10$  時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン  $39.5\text{g}$  であり、重合活性は  $53.4\text{kg-PP/mmol-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.02\text{dl/g}$ 、 $M_w = 103,000$ 、 $M_w/M_n = 1.9$ 、 $T_m = 130.6^\circ\text{C}$  であった。

10 [比較例 24c] —プロピレンバルク重合—

液体プロピレン  $500\text{g}$  を装入した後、水素  $0.30\text{Nl}$  を加えた以外は、比較例 23c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン  $143\text{g}$  であり、重合活性は  $193\text{kg-PP/mmol-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 0.53\text{dl/g}$ 、 $M_w = 41,000$ 、 $M_w/M_n = 1.7$ 、 $T_m = 133.8^\circ\text{C}$  であった。重合結果を表 4c にまとめて示す。

(表4c)

		遷移金属化合物		MAO	水素	重合時間	収量	重合活性	[η]	Mw	Mw/Mn	Tm
種類	Zr濃度	Al濃度	[μmol]	[mmol]					[kg/mmol-Zr·h]			
実施例	27c	A	1.08	0.24	-	40	16	22.1	3.55	622	3.9	137.4
	28c	A	1.08	0.24	0.3	40	67.4	93.2	1.61	198	2.4	142.7
	29c	B	0.92	0.54	-	40	6.3	10.3	2.58	442	2.5	144.8
	30c	B	0.92	0.54	0.3	40	99.8	163	1.02	107	2.2	155.1
比較例	19c	E	1.35	0.24	-	40	39.9	44.2	3.19	489	2.6	140.9
	20c	E	1.35	0.24	0.3	40	101	112	1.85	229	2.4	143.6
	21c	F	1.11	0.54	-	40	8.23	11.2	3.35	437	2.4	149.4
	22c	F	1.11	0.54	0.3	40	108	146	1.6	178	2.2	158.2
	23c	G	1.11	0.24	-	40	39.5	53.4	1.02	103	1.9	130.6
	24c	G	1.11	0.24	0.3	40	143	193	0.53	41	1.7	133.8

重合条件：液体プロピレン500g、温度70°C、トリイソブチルアルミニウム1.0mmol

遷移金属化合物A：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)  
(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物B：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)  
(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物E：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)  
(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物F：ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)  
(3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物G：ジフェニルメチレン(3-tert-ブチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド

### [実施例31c] エチレン/プロピレンバルク共重合-

5 充分に窒素置換した200mlの4口フラスコにマグネチックスターーラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミニノキサン(A1=7.10mmol/g)のトルエン懸濁液をアルミニウム換算で9.94mmol、遷移金属化合物として上記[実施例1c]で合成したジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液22.3μmolを加え、30分間攪拌した。その後、デカンテーションにより溶媒をノルマルヘプタンで99%置換し、最終的に40mlの懸濁液とした。

充分に窒素置換した 50 ml の枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、上記懸濁液 5.0 ml、トリエチルアルミニウムのノルマルヘプタン溶液 ( $A_1 = 1.25 M$ ) 0.84 mmol を加え、15 分間攪拌した。次いで、充分に窒素置換した内容量 5,000 ml の SUS 製オートクレーブ 5 に、この懸濁液を遷移金属化合物換算で 1.92  $\mu mol$  (メチルアルミノキサンのアルミニウム換算で 0.85 mmol)、アンチファウリング剤として EPAN 720 のヘプタン溶液 6.35 ml (EPAN 720 = 1.91 mg/ml) を導入した。その後、液体プロピレン 1,500 g およびエチレン 5.0 Nl を装入し、60°C で 60 分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをページして重合を停止した。ポリマーは 80°C で 6 時間、減圧 10 乾燥を行った。得られたポリマーは 133 g であり、重合活性は 69.5 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 2.6 mol %、 $[\eta] = 2.72 \text{ dl/g}$ 、 $T_m = 129.7^\circ\text{C}$  であった。

15 [実施例 32c] —エチレン/プロピレンバルク共重合—

エチレン 10 Nl を加えた以外は、実施例 31c と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは 288 g であり、重合活性は 150 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 4.4 mol %、 $[\eta] = 2.63 \text{ dl/g}$ 、 $T_m = 120.7^\circ\text{C}$  であった。

20 [比較例 25c] —エチレン/プロピレンバルク共重合—

充分に窒素置換した 200 ml の 4 口フラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、これにシリカ担持メチルアルミノキサン ( $A_1 = 7.10 \text{ mmol/g}$ ) のトルエン懸濁液をアルミニウム換算で 9.94 mmol、遷移金属化合物としてジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO01/27 124 号パンフレットに記載の方法で合成) のトルエン溶液 27.9  $\mu mol$  を加え、30 分間攪拌した。その後、デカンテーションにより溶媒をノルマル

ヘプタンで99%置換し、最終的に40mlの懸濁液とした。

充分に窒素置換した50mlの枝付きフラスコにマグネチックスターラーチップを入れ、上記懸濁液5.0ml、トリエチルアルミニウムのノルマルヘプタン溶液 ( $A_1 = 1.25M$ ) 1.04mmolを加え、15分間攪拌した。

5 次いで、充分に窒素置換した内容量5,000mlのSUS製オートクレーブに、この懸濁液を遷移金属化合物換算で $1.79\mu\text{mol}$ （メチルアルミノキサンのアルミニウム換算で $0.64\text{mmol}$ ）、アンチファウリング剤としてEPAN 720のヘプタン溶液4.76ml (EPAN 720 = 1.91mg/ml) を導入した。その後、液体プロピレン1,500gおよびエチレン10

10 Nlを装入し、60°Cで60分間重合を行った後、オートクレーブを冷却およびプロピレンをページして重合を停止した。ポリマーは80°Cで6時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは568gであり、重合活性は $317\text{kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=3.3mol%、 $[\eta] = 1.88\text{dl/g}$ であった。

15 [比較例26c] —エチレン/プロピレンバルク共重合—

懸濁液を遷移金属化合物換算で $1.29\mu\text{mol}$ （メチルアルミノキサンのアルミニウム換算で $0.46\text{mmol}$ ）、アンチファウリング剤としてEPAN 720のヘプタン溶液3.44ml (EPAN 720 = 1.91mg/ml) を導入した以外は、比較例25cと同様にして重合を行った。得られたポリマーは472gであり、重合活性は $365\text{kg-PP/mmol-Zr\cdot hr}$ であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=4.3mol%、 $[\eta] = 1.76\text{dl/g}$ 、 $T_m = 127.7^\circ\text{C}$ であった。重合結果を表5cにまとめて示す。

(表 5 c)

		遷移金属化合物		MAO	エチレン	重合時間	収量	重合活性	ポリマー中のエチレン含量	[η]	Tm
種類	Zr 濃度	Al 濃度									
	[μ mol]	[mmol]	[Nl]								
実施例	31c	A	1.91	0.85	5	60	133	69.5	2.6	2.72	129.7
	32c	A	1.91	0.85	10	60	288	150	4.4	2.63	120.7
比較例	25c	E	1.79	0.64	10	60	568	317	3.3	1.88	-
	26c	E	1.29	0.46	10	60	472	365	4.3	1.76	127.7

重合条件：液体プロピレン 1, 500 g, 温度 60°C

遷移金属化合物 A : ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)  
(フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 E : ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)  
(フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

### [実施例 33c]

5 ジ(4-tert-ブチルフェニル)メチレン(3-tert-ブチル-5-  
メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの  
合成

(1) 3-tert-ブチル-1-メチル-6, 6-ジ(4-tert-ブチル-  
フェニル)フルベンの合成

10 マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 200 mL の三口  
フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 1.58 g の水酸化カリウム粉末  
(28.2 mmol) および 100 mL の脱水ジメトキシエタンを加えた。この  
懸濁液に 2.31 g の 3-tert-ブチル-1-メチルシクロペンタジエン  
(17.0 mmol) を室温で徐々に滴下し、還流下で 1 時間攪拌した。その後、  
15 5.25 g の 4, 4'-ジ-tert-ブチルベンゾフェノン (17.8 mmol)  
を 40 mL の脱水ジメトキシエタンに溶解した溶液を徐々に滴下し、還流  
下で 2 日間攪拌した。反応混合物に 50 mL の塩酸水溶液 (1 N) を氷浴中で  
徐々に滴下し、室温でしばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分  
離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水で洗浄した。無水  
硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去するこ  
20

とにより赤褐色固体を得た。240 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ（展開溶媒：n-ヘキサン）により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、2.10 g (5.09 mmol) の赤橙色固体として目的化合物を得た（収率：30%）。

5 (2) (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジ (4-*tert*-ブチルフェニル) メタンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200 ml の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.653 g のフルオレン (3.93 mmol) を50 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に2.

10 7 ml のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M : 4.27 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。その後、2.09 g の3-*tert*-ブチル-1-メチル-6,6-ジ (4-*tert*-ブチルフェニル) フルベン (5.06 mmol) を100 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した溶液を加え、還流下で10日間、室温で11日間攪拌した。反応混合物に30 ml の蒸留水を氷浴中で徐々に滴下した後、ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、蒸留水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤褐色固体を得た。

15 150 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ（展開溶媒：n-ヘキサン）により精製し、展開溶媒を減圧留去後、ヘキサンから再結晶し、減圧乾燥することにより、0.439 g (0.758 mmol) の薄黄色固体として目的化合物を得た（収率：19%）。

(3) ジ (4-*tert*-ブチルフェニル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成

25 マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた100 ml のシリレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.450 g の (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジ (4-*tert*-ブチルフェニル) メタン (0.777 mmol) を10 ml の脱

水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 1.05 ml の *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M : 1.66 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液をドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0.224 g の四塩化ジルコニウム (0.961 mmol) を添加した。徐々に室温に戻しながら 2 日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ヘキサンでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液の溶媒を留去することで得られた固体を少量の脱水ペンタンで洗浄した。洗液の溶媒を留去し、減圧乾燥することにより、赤橙色固体として 216 mg (0.292 mmol) の目的化合物を得た (収率: 38%)。同定は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>, TMS基準) : <sup>1</sup>H / ppm 1.07 (s, 9H), 1.27 (s + s, 18H), 1.83 (s, 3H), 5.63 (d, 1H), 6.12 – 6.17 (m, 2H), 6.80 – 6.86 (m, 1H), 6.93 – 7.03 (m, 2H), 7.20 – 7.38 (m, 4H), 7.41 – 7.48 (m, 2H), 7.60 – 7.64 (m, 1H), 7.71 – 7.80 (m, 3H), 8.06 – 8.09 (m, 2H)

FD-質量分析スペクトル : M/z = 738 (M<sup>+</sup>)

[実施例 34c]

ジ(4-クロロフェニル)メチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロ pentadienyl) (フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(1) 3-*tert*-ブチル-1-メチル-6,6-ジ(4-クロロフェニル)フルベンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 200 ml の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 0.65 g の水酸化カリウム粉末 (13.0 mmol) および 70 ml の脱水ジメトキシエタンを加えた。この懸濁液に 1.24 g の 3-*tert*-ブチル-1-メチルシクロ pentadienyl (9.11 mmol) を室温で滴下し、その後、2.40 g の 4,4'-ジク

ロローベンゾフェノン (9.58 mmol) を加え、還流下で3日間攪拌した。氷浴中に設置した30m1の塩酸水溶液(1N)中に反応混合物を徐々に滴下し、しばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤橙色固体を得た。110gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒: n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、2.79g (7.56 mmol) の赤色固体として目的化合物を得た(収率: 83%)。

(2) (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジ(4-クロロフェニル)メタンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた200m1の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で1.42gのフルオレン(8.52 mmol)を60m1の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に5.6m1のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58M: 8.85 mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液に2.99gの3-*tert*-ブチル-1-メチル-6,6-ジ(4-クロロフェニル)フルベン(8.08 mmol)を加え、還流下で数日間攪拌した。氷浴中に設置した30m1の塩酸水溶液(1N)中に反応混合物を徐々に滴下し、しばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤色固体を得た。180gのシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ(展開溶媒: n-ヘキサン)により精製し、展開溶媒を減圧留去後、ヘキサンから再結晶し、減圧乾燥することにより、1.69g (3.16 mmol) の薄黄色固体として目的化合物を得た(収率: 39%)。

(3) ジ(4-クロロフェニル)メチレン(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成  
マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた30m1のシュ

レンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 1.12 g の (*3-tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジ (4-クロロフェニル) メタン (2.09 mmol) を 20 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 2.7 ml の *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M : 4.27 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧留去することにより得られた赤色固体を脱水ヘキサンで洗浄し、減圧乾燥することにより赤橙色固体を得た。この固体に 20 ml の脱水ジエチルエーテルを加え、この反応溶液をドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0.306 g の四塩化ジルコニウム (1.31 mmol) を添加した。徐々に室温に戻しながら 3 日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ヘキサンでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液を濃縮することで得られた固体を遠心分離により分離し、少量の脱水ジエチルエーテルで洗浄することにより、赤橙色固体として 33.9 mg (0.049 mmol) の目的化合物を得た (收率: 4%)。同定は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル (CDCl<sub>3</sub>, TMS基準) : <sup>TM</sup>/ppm 1.10 (s, 9H), 1.92 (s, 3H), 5.62 (d, 1H), 6.20 (d, 1H), 6.33-6.36 (s+s, 1H), 6.95-7.08 (m, 3H), 7.28-7.46 (m, 3H), 7.50-7.56 (m, 2H), 7.68-7.72 (m, 1H), 7.83-7.88 (m, 3H), 8.13-8.18 (m, 2H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 694 (M<sup>+</sup>)

[実施例 35c]

ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)メチレン(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

(1) 3-*tert*-ブチル-1-メチル-6,6-ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)フルベンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 200 ml の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 40 ml の脱水テトラヒドロフランおよび 1.41 g の 3-*tert*-ブチル-1-メチルシクロペンタジエン (10.4 mmol) を加えた。この溶液に 7.0 ml の *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M : 11.1 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で 2 日間攪拌した。この反応溶液にモレキュラーシーブ 4 A で乾燥した 5.4 ml のヘキサメチルリン酸トリアミド (31.0 mmol) を氷浴中で滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌した。3.49 g の 3,3'-ジートリフルオロメチルベンゾフェノン (11.0 mmol) を加え、室温で 3 日間攪拌した。

10 氷浴中に設置した 30 ml の塩酸水溶液 (1 N) 中に反応混合物を徐々に滴下し、室温でしばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤黒色固体を得た。140 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ (展開溶媒: *n*-ヘキサン) により精製し、展開溶媒を減圧留去することにより、3.88 g (8.89 mmol) の赤色固体として目的化合物を得た (収率: 86 %)。

(2) (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレン) ジ (3-トリフルオロメチルフェニル) メタンの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた 200 ml の三口フラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で 1.44 g のフルオレン (8.69 mmol) を 60 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に 5.8 ml の *n*-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 (1.58 M : 9.16 mmol) を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液に、4.15 g の 3-*tert*-ブチル-1-メチル-6,6-ジ (3-トリフルオロメチル-1-フェニル) フルベン (9.50 mmol) を加え、還流下で数日間攪拌した。氷浴中に設置した 30 ml の塩酸水溶液 (1 N) 中に反応混合物を徐々に滴下し、室温でしばらく攪拌した。ジエチルエーテルを加え有機層を分離し、蒸留水および飽和食塩水で洗浄した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ

過し、ろ液から溶媒を減圧留去することにより赤黒色固体を得た。220 g のシリカゲルを用いたカラムクロマトグラフ（展開溶媒：n-ヘキサン）により精製し、展開溶媒を減圧留去後、ヘキサンから再結晶し、減圧乾燥することにより、1.69 g (2.72 mmol) の白色固体として目的化合物を得た（收率：31%）。

(3) ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)メチレン(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの合成

マグネチックスターーラーチップおよび三方コックを備えた30 ml のシュレンクフラスコを充分に窒素置換し、窒素雰囲気下で0.622 g の(3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル)(フルオレニル)ジ(3-トリフルオロメチルフェニル)メタン(1.03 mmol)を20 ml の脱水ジエチルエーテルに溶解した。この溶液に1.4 ml のn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(1.58 M: 2.21 mmol)を氷浴中で徐々に滴下した後、室温で一晩攪拌した。この反応溶液をドライアイス/メタノール浴で充分に冷却した後、0.208 g の四塩化ジルコニウム(0.893 mmol)を添加した。徐々に室温に戻しながら3日間攪拌した後、溶媒を減圧留去した。反応混合物をグローブボックス中に導入後、脱水ヘキサンでリスラリーし、珪藻土を充填したガラスフィルターでろ過した。ろ液の溶媒を濃縮することで得られた固体を遠心分離により分離し、少量の脱水ジエチルエーテルで洗浄し、減圧乾燥することにより、赤桃色固体として97.2 mg (0.127 mmol) の目的化合物を得た（收率：14%）。同定は、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルおよびFD-質量分析スペクトルで行った。以下にその測定結果を示す。

<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(CDCls, TMS基準): <sup>TM</sup>/ppm 1.10-1.12 (s+s, 9H), 1.90 (s, 3H), 5.62 (d, 1H), 6.17-6.25 (m, 2H), 6.84-6.87 (m, 1H), 6.95-7.09 (m, 2H), 7.42-7.60 (m, 6H), 7.99-8.02 (m, 1H), 8.14-8.20 (m, 5H)

FD-質量分析スペクトル: M/z = 762 (M<sup>+</sup>)

[実施例 36c] —担持触媒の調製—

充分に窒素置換した 100 ml の 3 口フラスコに攪拌棒を装着し、これにシリカ担持メチルアルミニノキサン ( $A_1 = 7.04 \text{ mmol/g}$ ) 1.0 g を添加 5 した。ここに室温で脱水トルエン 10 ml を加え、攪拌しながら遷移金属化合物として上記 [実施例 1c] で合成したジフェニルメチレン (*3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル*) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド  $28.1 \mu\text{mol}$  のトルエン溶液 20 ml を加え、1 時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン 10 ml 10 で 1 回、次いで脱水ヘキサン 10 ml で 3 回洗浄した。洗浄後の粉体を 1.5 時間減圧乾燥して 0.70 g の粉体を得たので、これを 6.40 g のミネラルオイルと混合して 9.9 wt% スラリーとした。

[実施例 37c] —プロピレン/エチレン共重合—

充分に窒素置換した内容量 2000 ml の SUS 製オートクレーブに液体 15 プロピレン 0.60 リットルを装入し、充分に攪拌しながら 55°Cまで加温し、ここでエチレンガスによって加压してオートクレーブ内圧を  $30 \text{ kg/cm}^2$  G とした。続いて、オートクレーブに装着し、充分に窒素置換した内容量 30 ml の触媒挿入用ポットに脱水ヘキサン 4 ml とトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ mol/l}$ ) 1 ml の混合溶液を加え、窒素 20 でオートクレーブに加压挿入した。次いで触媒挿入用ポットに、上記 [実施例 36c] で調製した担持触媒のスラリー 340 mg とトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ M}$ ) 1.0 mmol の混合物を加え、窒素でオートクレーブに加压挿入して重合を開始した。10 分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール 25 中にポリマーを加えて脱灰し、ポリマーを濾別した後、80°Cで 10 時間、減圧乾燥を行った。得られたポリマーは 22.8 g であり、重合活性は  $151 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdot hr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 31 mol %,  $[\eta] = 2.08 \text{ dl/g}$ ,  $M_w =$

255,000、 $M_w/M_n = 2.4$ であった。

[実施例 38c] —プロピレン／エチレン共重合—

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 35 kg/cm<sup>2</sup>G とし、6 分間重合した以外は上記 [実施例 37c] と同様にして重合を行った。

5 得られたポリマーは 38.5 g であり、重合活性は 427 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 42 mol-%、[η] = 2.57 dl/g、 $M_w = 264,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$  であった。

[実施例 39c] —プロピレン／エチレン共重合—

10 エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 40 kg/cm<sup>2</sup>G とし、上記 [実施例 36c] で調製した担持触媒のスラリーを 170 mg 使用した以外は上記 [実施例 37c] と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 22.9 g であり、重合活性は 304 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 56 mol-%、[η] = 3.19 dl/g、 $M_w = 339,000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$  であった。

[実施例 40c] —担持触媒の調製—

シリカ担持メチルアルミニノキサン ( $A_1 = 7.04 \text{ mmol/g}$ ) 0.8 g、遷移金属化合物として上記 [実施例 2c] で合成したジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  $22.1 \mu\text{mol}$  のトルエン溶液 4.8 ml を使用した以外は上記 [実施例 36c] と同様の方法で調製し、0.91 g の粉体を得たので、これを 8.08 g のミネラルオイルと混合して 10.1 wt% スラリーとした。

25 [実施例 41c] —プロピレン／エチレン共重合—

担持触媒として上記 [実施例 40c] で調製した担持触媒のスラリー 340 mg を使用した以外は、上記 [実施例 37c] と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 4.8 g であり、重合活性は 31 kg-Polymer/m

$\text{mol-Zr} \cdot \text{hr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 27 mol %、 $[\eta] = 1.64 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 153,000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$  であった。

[実施例 4 2 c] —プロピレン／エチレン共重合—

5 エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 35 kg/cm<sup>2</sup>G とし、上記 [実施例 4 0 c] で調製した担持触媒のスラリーを 340 mg 使用した以外は上記 [実施例 3 7 c] と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 16.4 g であり、重合活性は 106 kg-Polymer/mmol-Zr · hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 40 mol %、 $[\eta] = 1.68 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 137,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$  であった。

[実施例 4 3 c] —プロピレン／エチレン共重合—

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 40 kg/cm<sup>2</sup>G とし、上記 [実施例 4 0 c] で調製した担持触媒のスラリーを 170 mg 使用した以外は上記 [実施例 3 7 c] と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 10.8 g であり、重合活性は 139 kg-Polymer/mmol-Zr · hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 57 mol %、 $[\eta] = 2.27 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 195,000$ 、 $M_w/M_n = 2.1$  であった。

20 [実施例 4 4 c] —担持触媒の調製—

シリカ担持メチルアルミニノキサン ( $A_1 = 7.04 \text{ mmol/g}$ ) 1.1 g、遷移金属化合物として上記 [実施例 3 c] で合成したジフェニルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2.7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  $29.2 \mu\text{mol}$  のトルエン溶液 7.0 ml を使用した以外は上記 [実施例 3 6 c] と同様の方法で調製し、0.95 g の粉体を得たので、これを 8.51 g のミネラルオイルと混合して 1.0 wt % スラリーとした。

[実施例 4 5 c] —プロピレン／エチレン共重合—

5 担持触媒として上記〔実施例44c〕で調製した担持触媒のスラリー340 mgを使用し、8分間重合した以外は、上記〔実施例37c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーは16.7gであり、重合活性は136kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=34mol%、 $[\eta] = 3.49 \text{ dl/g}$ 、Mw=425,000、Mw/Mn=2.2であった。

〔実施例46c〕—プロピレン/エチレン共重合—

10 エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を35kg/cm<sup>2</sup>Gとし、上記〔実施例44c〕で調製した担持触媒のスラリーを340mg使用した以外は上記〔実施例37c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーは41.7gであり、重合活性は272kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=44mol%、 $[\eta] = 3.77 \text{ dl/g}$ 、Mw=466,000、Mw/Mn=2.3であった。

15 〔実施例47c〕—プロピレン/エチレン共重合—

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を40kg/cm<sup>2</sup>Gとし、上記〔実施例44c〕で調製した担持触媒のスラリーを170mg使用した以外は上記〔実施例37c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーは12.8gであり、重合活性は167kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=56mol%、 $[\eta] = 4.51 \text{ dl/g}$ 、Mw=598,000、Mw/Mn=2.5であった。

〔実施例48c〕—担持触媒の調製—

シリカ担持メチルアルミノキサン(A1=7.04mmol/g)1.0g、遷移金属化合物として上記〔実施例4c〕で合成したジ(*p*-トリル)メチレン(*3-tert*-ブチル-5-メチル-シクロペンタジエニル)(フルオレン)ジルコニウムジクロリド32.7μmolのトルエン溶液7.7mlを使用した以外は上記〔実施例36c〕と同様の方法で調製し、0.96gの粉体を

得たので、これを8.53gのミネラルオイルと混合して10.1w t %スラリーとした。

[実施例49c] 一プロピレン/エチレン共重合-

担持触媒として上記[実施例48c]で調製した担持触媒のスラリー340mgを使用した以外は、上記[実施例37c]と同様にして重合を行った。得られたポリマーは21.3gであり、重合活性は122kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=37mol%、 $[\eta] = 2.68 \text{ dl/g}$ 、Mw=324,000、Mw/Mn=2.3であった。

[実施例50c] 一プロピレン/エチレン共重合-

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を35kg/cm<sup>2</sup>Gとし、上記[実施例48c]で調製した担持触媒のスラリーを340mg使用した以外は上記[実施例37c]と同様にして重合を行った。得られたポリマーは23.9gであり、重合活性は137kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=47mol%、 $[\eta] = 2.87 \text{ dl/g}$ 、Mw=318,000、Mw/Mn=2.3であった。

[実施例51c] 一プロピレン/エチレン共重合-

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を40kg/cm<sup>2</sup>Gとし、上記[実施例48c]で調製した担持触媒のスラリーを170mg使用した以外は上記[実施例37c]と同様にして重合を行った。得られたポリマーは14.7gであり、重合活性は169kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=56mol%、 $[\eta] = 3.40 \text{ dl/g}$ 、Mw=373,000、Mw/Mn=2.6であった。

[実施例52c] 一担持触媒の調製-

シリカ担持メチルアルミニオキサン(A1=7.04mmol/g)1.1g、遷移金属化合物として上記[実施例33c]で合成したジ(4-tert-ブチ

ルーフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド 21.1 μmol のトルエン溶液 20 ml を使用した以外は上記 [実施例 36c] と同様の方法で調製し、0.94 g の粉体を得たので、これを 8.29 g のミネラルオイルと混合して 1  
5 0.1 wt% スラリーとした。

[実施例 53c] —プロピレン/エチレン共重合—

担持触媒として上記 [実施例 52c] で調製した担持触媒のスラリーを 34  
0 mg 使用した以外は上記 [実施例 37c] と同様にして重合を行った。得ら  
れたポリマーは 32.2 g であり、重合活性は 227 kg-Polymer/m  
10 mol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含  
量 = 25 mol%、 $[\eta] = 2.05 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 321,000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$  であつた。

[実施例 54c] —プロピレン/エチレン共重合—

エチレンガスによって加圧してオートクレープ内圧を 35 kg/cm<sup>2</sup>G と  
し、上記 [実施例 52c] で調製した担持触媒のスラリーを 170 mg 使用し  
た以外は上記 [実施例 37c] と同様にして重合を行った。得られたポリマー  
は 17.3 g であり、重合活性は 243 kg-Polymer/mmol-Z  
r·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 39 m  
ol%、 $[\eta] = 2.90 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 317,000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$   
20 であった。

[実施例 55c] —プロピレン/エチレン共重合—

エチレンガスによって加圧してオートクレープ内圧を 40 kg/cm<sup>2</sup>G と  
し、上記 [実施例 52c] で調製した担持触媒のスラリーを 170 mg 使用し  
た以外は上記 [実施例 37c] と同様にして重合を行った。得られたポリマー  
は 27.1 g であり、重合活性は 381 kg-Polymer/mmol-Z  
r·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 56 m  
ol%、 $[\eta] = 3.03 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 374,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$   
である。

## 〔実施例 5 6 c〕 一担持触媒の調製一

シリカ担持メチルアルミノキサン ( $A_1 = 7.04 \text{ mmol/g}$ ) 1.0 g、遷移金属化合物として上記〔実施例 3 4 c〕で合成したジ(4-クロロローフェニル)メチレン ( $3-tert$ -ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド  $29.2 \mu\text{mol}$  のトルエン溶液 2.0 mL を使用した以外は上記〔実施例 3 6 c〕と同様の方法で調製し、0.99 g の粉体を得たので、これを 9.87 g のミネラルオイルと混合して 10.0 wt% スラリーとした。

## 〔実施例 5 7 c〕 一プロピレン/エチレン共重合一

10 担持触媒として上記〔実施例 5 6 c〕で調製した担持触媒のスラリーを 340 mg 使用し、15 分間重合した以外は上記〔実施例 3 7 c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 6.6 g であり、重合活性は  $26 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdothr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 28 mol %,  $[\eta] = 1.71 \text{ dl/g}$ ,  $M_w = 205,000$ ,  $M_w/M_n = 2.6$  であった。

## 〔実施例 5 8 c〕 一プロピレン/エチレン共重合一

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を  $35 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  とし、上記〔実施例 5 6 c〕で調製した担持触媒のスラリーを 340 mg 使用した以外は上記〔実施例 3 7 c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 8.2 g であり、重合活性は  $49 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdothr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 45 mol %,  $[\eta] = 2.03 \text{ dl/g}$ ,  $M_w = 201,000$ ,  $M_w/M_n = 2.6$  であった。

## 〔実施例 5 9 c〕 一プロピレン/エチレン共重合一

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を  $40 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  とし、上記〔実施例 5 6 c〕で調製した担持触媒のスラリーを 340 mg 使用した以外は上記〔実施例 3 7 c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 14.7 g であり、重合活性は  $88 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdothr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 59 mol %

○ 1 %、 $[\eta] = 2.78 \text{ d l/g}$ 、 $M_w = 234,000$ 、 $M_w/M_n = 2.5$ であった。

〔実施例 60c〕－担持触媒の調製－

シリカ担持メチルアルミノキサン ( $A_1 = 7.04 \text{ mmol/g}$ ) 1.1 g、  
5 遷移金属化合物として上記〔実施例 35c〕で合成したジ(3-トリフルオロ  
メチルフェニル)メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペン  
タジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド  $29.4 \mu\text{mol}$  のトル  
エン溶液 20 ml を使用した以外は上記〔実施例 36c〕と同様の方法で調製  
し、0.96 g の粉体を得たので、これを 10.1 g のミネラルオイルと混合し  
10 て 9.6 wt% スラリーとした。

〔実施例 61c〕－プロピレン/エチレン共重合－

担持触媒として上記〔実施例 60c〕で調製した担持触媒のスラリーを 35  
4 mg 使用した以外は上記〔実施例 37c〕と同様にして重合を行った。得ら  
れたポリマーは 6.0 g であり、重合活性は  $40 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdothr}$   
15 であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量  
 $= 31 \text{ mol\%}$ 、 $[\eta] = 2.05 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 246,000$ 、 $M_w/M_n = 2.9$  であった。

〔実施例 62c〕－プロピレン/エチレン共重合－

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を  $35 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  と  
20 し、上記〔実施例 60c〕で調製した担持触媒のスラリーを 354 mg 使用し  
た以外は上記〔実施例 37c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマー  
は 8.1 g であり、重合活性は  $54 \text{ kg-Polymer/mmol-Zr\cdothr}$  であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量  $= 50 \text{ mol\%}$ 、  
 $[\eta] = 3.53 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 322,000$ 、 $M_w/M_n = 2.7$  であった。

25 〔実施例 63c〕－プロピレン/エチレン共重合－

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を  $40 \text{ kg/cm}^2\text{G}$  と  
し、上記〔実施例 60c〕で調製した担持触媒のスラリーを 354 mg 使用し  
た以外は上記〔実施例 37c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマー

は5.8 gであり、重合活性は38 kg-Polymer/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量=61mol%、 $[\eta] = 3.39 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 389,000$ 、 $M_w/M_n = 3.1$ であった。

5 [比較例27c] 一担持触媒の調製—

充分に窒素置換した100mlの3口フラスコに攪拌棒を装着し、これにシリカ担持メチルアルミニノキサン ( $A_1 = 7.04 \text{ mmol/g}$ ) 1.0 gを添加した。ここに室温で脱水トルエン10mlを加え、攪拌しながら遷移金属化合物としてジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタ10ジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO01/27124号パンフレットに記載の方法で合成)  $41.0 \mu\text{mol}$  のトルエン溶液20mlを加え、1時間攪拌した。得られたスラリーをフィルター濾過し、フィルター上の粉体を脱水トルエン10mlで1回、次いで脱水ヘキサン10mlで3回洗浄した。洗浄後の粉体を1時間減圧乾燥して0.91gの粉体を得たので、これを8.14gのミネラルオイルと混合して10.0wt%スラリーとした。

15 [比較例28c] 一プロピレン/エチレン共重合一

充分に窒素置換した内容量2000mlのSUS製オートクレーブに液体プロピレン0.60リットルを装入し、充分に攪拌しながら55°Cまで加温し、ここでエチレンガスによって加压してオートクレーブ内圧を30kg/cm<sup>2</sup> Gとした。続いて、オートクレーブに装着し、充分に窒素置換した内容量30mlの触媒挿入用ポットに脱水ヘキサン4mlとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ mol/l}$ ) 1mlの混合溶液を加え、窒素でオートクレーブに加压挿入した。次いで触媒挿入用ポットに、上記 [比較例27c] で調製した担持触媒のスラリー340mgとトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液 ( $A_1 = 1.0 \text{ M}$ ) 1.0mmolの混合物を加え、窒素でオートクレーブに加压挿入して重合を開始した。4分間重合を行った後、少量のメタノールを添加し重合を停止した。塩酸を添加した大過剰のメタノール中にポリマーを加えて脱灰し、ポリマーを濾別した後、80°Cで10時間、減圧

乾燥を行った。得られたポリマーは 18.1 g であり、重合活性は 201 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 31 mol%、 $[\eta] = 0.85 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 85,000$ 、 $M_w/M_n = 1.9$  であった。

5 [比較例 29c] —プロピレン/エチレン共重合—

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 35 kg/cm<sup>2</sup>G とし、上記 [比較例 27c] で調製した担持触媒のスラリーを 170 mg 使用し、10 分間重合した以外は上記 [比較例 28c] と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 19.6 g であり、重合活性は 174 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 39 mol%、 $[\eta] = 1.00 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 74,000$ 、 $M_w/M_n = 2.0$  であった。

[比較例 30c] —プロピレン/エチレン共重合—

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 40 kg/cm<sup>2</sup>G とし、上記 [比較例 27c] で調製した担持触媒のスラリーを 170 mg 使用し、10 分間重合した以外は上記 [比較例 28c] と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 29.0 g であり、重合活性は 257 kg-Polymer/mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 49 mol%、 $[\eta] = 1.00 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 80,000$ 、 $M_w/M_n = 2.1$  であった。

[比較例 31c] —担持触媒の調製—

シリカ担持メチルアルミニノキサン ( $A_1 = 7.04 \text{ mmol/g}$ ) 1.1 g、遷移金属化合物としてジメチルメチレン ( $3-tert$ -ブチル-5-メチル-シクロヘンタジエニル) ( $3,6-ジ-tert$ -ブチル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド (WO01/27124 号パンフレットに記載の方法で合成)  $32.5 \mu\text{mol}$  のトルエン溶液 20 ml を使用した以外は上記 [比較例 27c] と同様の方法で調製し、0.81 g の粉体を得たので、これを 7.30 g のミネラルオイルと混合して 10.0 wt% スラリーとした。

## 〔比較例 3 2 c〕 一プロピレン／エチレン共重合一

担持触媒として上記〔比較例 3 1 c〕で調製した担持触媒のスラリーを 3 4 0 m g 使用し、10 分間重合した以外は上記〔比較例 2 8 c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーは 23.9 g であり、重合活性は 141 k g -  
5 Polymer / mmol-Zr · hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 30 mol %、 $[\eta] = 0.61 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 36,000$ 、 $M_w/M_n = 1.8$  であった。

## 〔比較例 3 3 c〕 一プロピレン／エチレン共重合一

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 35 k g / cm<sup>2</sup>G と  
10 し、上記〔比較例 3 1 c〕で調製した担持触媒のスラリーを 170 m g 使用し、  
10 分間重合した以外は上記〔比較例 2 8 c〕と同様にして重合を行った。得  
られたポリマーは 31.0 g であり、重合活性は 367 k g -  
15 Polymer / mmol-Zr · hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 39 mol %、 $[\eta] = 0.64 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 41,000$ 、 $M_w/M_n = 1.9$  であった。

## 〔比較例 3 4 c〕 一プロピレン／エチレン共重合一

エチレンガスによって加圧してオートクレーブ内圧を 40 k g / cm<sup>2</sup>G と  
し、上記〔比較例 3 1 c〕で調製した担持触媒のスラリーを 170 m g 使用し、  
10 分間重合した以外は上記〔比較例 2 8 c〕と同様にして重合を行った。得  
られたポリマーは 9.9 g であり、重合活性は 117 k g -  
20 Polymer / mmol-Zr · hr であった。ポリマー分析の結果、ポリマー中のエチレン含量 = 60 mol %、 $[\eta] = 0.73 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 52,000$ 、 $M_w/M_n = 2.1$  であった。重合結果を表 6 c にまとめて示す。

(表 6c)

		遷移金属化合物		MAO	重合圧力	重合時間	収量	重合活性	ポリマー中のエチレン含量	[η]	Mw	Mw/Mn
		種類	Zr濃度 [μmol]									
				[mmol]	[kg/cm <sup>2</sup> G]	[min]	[g]	[kg/mmol-Zr·h]	[mol%]	[dL/g]	[×10 <sup>3</sup> ]	[-]
実施例	37c	A	0.90	0.24	30	10	22.8	151	31	2.08	255	2.4
	38c	A	0.90	0.12	35	6	38.5	427	42	2.57	264	2.4
	39c	A	0.45	0.12	40	10	22.9	304	56	3.19	339	2.3
実施例	41c	B	0.93	0.24	30	10	4.8	31	27	1.64	153	2.2
	42c	B	0.93	0.12	35	10	16.4	106	40	1.68	137	2.4
	43c	B	0.47	0.12	40	10	10.8	139	57	2.27	195	2.1
実施例	45c	C	0.92	0.24	30	8	16.7	136	34	3.49	425	2.2
	46c	C	0.92	0.24	35	10	41.7	272	44	3.77	466	2.3
	47c	C	0.46	0.12	40	10	12.8	167	56	4.51	598	2.5
実施例	49c	D	1.05	0.24	30	10	21.3	122	37	2.68	324	2.3
	50c	D	1.05	0.24	35	10	23.9	137	47	2.87	318	2.3
	51c	D	0.52	0.12	40	10	14.7	169	56	3.40	373	2.6
実施例	53c	H	0.85	0.24	30	10	32.2	227	25	2.05	321	2.3
	54c	H	0.43	0.12	35	10	17.3	243	39	2.90	317	2.2
	55c	H	0.43	0.12	40	10	27.1	381	56	3.03	374	2.4
実施例	57c	I	1.0	0.24	30	15	6.6	26	28	1.71	205	2.6
	58c	I	1.0	0.24	35	10	8.2	49	45	2.03	201	2.6
	59c	I	1.0	0.24	40	10	14.7	88	59	2.78	234	2.5
実施例	61c	J	0.91	0.24	30	10	6.0	40	31	2.05	246	2.9
	62c	J	0.91	0.24	35	10	8.1	54	50	3.53	322	2.7
	63c	J	0.91	0.24	40	10	5.8	38	61	3.39	389	3.1
比較例	28c	E	1.35	0.24	30	4	18.1	201	31	0.85	85	1.9
	29c	E	0.68	0.12	35	10	19.6	174	39	1.00	74	2.0
	30c	E	0.68	0.12	40	10	29.0	257	49	1.00	80	2.1
比較例	32c	F	1.01	0.24	30	10	23.9	141	30	0.61	36	1.8
	33c	F	0.51	0.12	35	10	31.0	367	39	0.64	41	1.9
	34c	F	0.51	0.12	40	10	9.9	117	60	0.73	52	2.1

重合条件：液体プロピレン 300 g, 温度 55°C~, トリイソブチルアルミニウム 1.0 × 2 mmol  
 遷移金属化合物 A : ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 B : ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 C : ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 D : ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペ

タジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
遷移金属化合物 E : ジメチルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロ pent タジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
遷移金属化合物 F : ジメチルメチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロ pent タジエニル) (3, 6-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
遷移金属化合物 H : ジ (4-*tert*-ブチルフェニル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロ pent タジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
遷移金属化合物 I : ジ (4-クロロフェニル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロ pent タジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド  
遷移金属化合物 J : ジ (3-トリフルオロメチルフェニル) メチレン (3-*tert*-ブチル-5-メチルシクロ pent タジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

#### [実施例 6 4 c] 一プロピレンバルク重合一

5 上記 [実施例 4 4 c] で調製した担持触媒のスラリーを 680 mg 使用した  
以外は上記 [実施例 2 7 c] と同様にして重合を行った。得られたポリマーは  
アイソタクチックポリプロピレン 62 g であり、重合活性は 51 kg-PP/  
mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 3.28 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 566,000$ 、 $M_w/M_n = 2.8$ 、 $T_m = 144.8^\circ\text{C}$  であった。

#### 10 [実施例 6 5 c] 一プロピレンバルク重合一

上記 [実施例 4 4 c] で調製した担持触媒のスラリーを 340 mg 使用した  
以外は上記 [実施例 2 8 c] と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは  
アイソタクチックポリプロピレン 124 g であり、重合活性は 203 kg-PP/  
mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.03 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 94,000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$ 、 $T_m = 146.2^\circ\text{C}$  であった。

#### 15 [実施例 6 6 c] 一プロピレンバルク重合一

上記 [実施例 4 8 c] で調製した担持触媒のスラリーを 1020 mg 使用し  
た以外は上記 [実施例 2 7 c] と同様にして重合を行った。得られたポリマー  
はアイソタクチックポリプロピレン 78 g であり、重合活性は 37 kg-PP/  
mmol-Zr·hr であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 3.03 \text{ dl/g}$ 、 $M_w = 553,000$ 、 $M_w/M_n = 3.2$ 、 $T_m = 139.5^\circ\text{C}$  であった。

#### 20 [実施例 6 7 c] 一プロピレンバルク重合一

上記 [実施例 4 8 c] で調製した担持触媒のスラリーを 340 mg 使用した

以外は上記〔実施例28c〕と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン52gであり、重合活性は75kg-P P/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.05 \text{ dL/g}$ 、Mw=97,000、Mw/Mn=2.3、Tm=142.1°Cであった。

5 [実施例68c] —プロピレンバルク重合—

上記〔実施例52c〕で調製した担持触媒のスラリーを1020mg使用した以外は上記〔実施例27c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン125gであり、重合活性は73kg-P P/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 2.93 \text{ dL/g}$ 、Mw=366,000、Mw/Mn=2.7、Tm=141.0°Cであった。

10 [実施例69c] —プロピレンバルク重合—

上記〔実施例52c〕で調製した担持触媒のスラリーを340mg使用した以外は上記〔実施例28c〕と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン137gであり、重合活性は241kg-P P/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.09 \text{ dL/g}$ 、Mw=85,000、Mw/Mn=2.3、Tm=142.6°Cであった。

15 [実施例70c] —プロピレンバルク重合—

上記〔実施例56c〕で調製した担持触媒のスラリーを1020mg使用した以外は上記〔実施例27c〕と同様にして重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン34gであり、重合活性は17kg-P P/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 3.46 \text{ dL/g}$ 、Mw=547,000、Mw/Mn=2.7、Tm=137.2°Cであった。

20 [実施例71c] —プロピレンバルク重合—

上記〔実施例56c〕で調製した担持触媒のスラリーを340mg使用した以外は上記〔実施例28c〕と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーはアイソタクチックポリプロピレン15gであり、重合活性は23kg-P P/mmol-Zr·hrであった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.10 \text{ dL/g}$ 、Mw=113,000、Mw/Mn=2.3、Tm=140.3°Cであった。

### [実施例 7 2 c] —プロピレンバルク重合—

上記 [実施例 6 0 c] で調製した担持触媒のスラリーを 9 8 0 m g 使用した  
以外は上記 [実施例 2 7 c] と同様にして重合を行った。得られたポリマーは  
アイソタクチックポリプロピレン 2 9 g であり、重合活性は 1 8 k g — P P /  
5 mmol — Z r · h r であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 3.60 \text{ dL/g}$ 、 $M_w = 613,000$ 、 $M_w/M_n = 3.2$ 、 $T_m = 141.7^\circ\text{C}$  であった。

### [実施例 7 3 c] —プロピレンバルク重合—

上記 [実施例 6 0 c] で調製した担持触媒のスラリーを 3 5 5 m g 使用した  
以外は上記 [実施例 2 8 c] と同じ条件で重合を行った。得られたポリマーは  
アイソタクチックポリプロピレン 4 1 g であり、重合活性は 6 8 k g — P P /  
10 mmol — Z r · h r であった。ポリマー分析の結果、 $[\eta] = 1.04 \text{ dL/g}$ 、 $M_w = 107,000$ 、 $M_w/M_n = 2.4$ 、 $T_m = 146.7^\circ\text{C}$  であった。  
重合結果を表 7 c にまとめて示す。

(表 7 c)

		遷移金属化合物		MAO	水素	重合時間	収量	重合活性	[η]	Mw	Mw/Mn	Tm				
		種類	Zr 濃度	Al 濃度					[μ mol]	[mmol]	[NI]	[min]	[g]	[kg/mmol-Zr·h]	[dl/g]	[×10 <sup>3</sup> ]
実施例	64c	C	1.84	0.48	-	40	62	51	3.28	566	2.8	144.8				
	65c	C	0.92	0.24	0.3	40	124	203	1.03	94	2.3	146.2				
実施例	66c	D	3.14	0.72	-	40	78	37	3.03	553	3.2	139.5				
	67c	D	1.05	0.24	0.3	40	52	75	1.05	97	2.3	142.1				
実施例	68c	H	2.55	0.72	-	40	125	73	2.93	366	2.7	141.0				
	69c	H	0.85	0.24	0.3	40	137	241	1.09	85	2.3	142.6				
実施例	70c	I	3.01	0.72	-	40	34	17	3.46	547	2.7	137.2				
	71c	I	1.00	0.24	0.3	40	15	23	1.10	113	2.3	140.3				
実施例	72c	J	2.50	0.66	-	40	29	18	3.60	613	3.2	141.7				
	73c	J	0.91	0.24	0.3	40	41	68	1.04	107	2.4	146.7				

重合条件：液体プロピレン 500 g、温度 70 °C、トライソブチルアルミニウム 1.0 mmol

遷移金属化合物 C：ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 D：ジ (p-トリル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

5 遷移金属化合物 H：ジ (4-tert-ブチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 I：ジ (4-クロロフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

遷移金属化合物 J：ジ (3-トリフルオロメチルフェニル) メチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド

以下にポリオレフィン樹脂組成物 (CC-3) の実施例および比較例を記載する。

#### 10 [実施例 1 d]

(メタロセン化合物の合成)

<ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリドの合成>

15 国際公開特許WO 01/27124号パンフレット中に記載の実施例に従

って、ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリドを得た。

5 <ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリドの合成>

Organometallics, 13, 954 (1994) に記載の方法に従って、ジメチルシリレンビス（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウムジクロリドを合成した。

(シリカ担持メチルアルミノキサンの調製)

10 充分に窒素置換した500m1容量の反応器に、シリカ20g（旭硝子（株）製、商品名 H-121、窒素下150°Cで4時間乾燥したもの）、およびトルエン200m1を仕込み、攪拌しながらメチルアルミノキサン60m1（アルベマール社製、10重量%トルエン溶液）を窒素雰囲気下で滴下した。次いで、この混合物を110°Cで4時間反応させた後、反応系を放冷して固体成分15 を沈殿させ、上澄み溶液をデカンテーションによって取り除いた。続いて、固体成分をトルエンで3回、ヘキサンで3回洗浄し、シリカ担持メチルアルミノキサンを得た。

(ポリオレフィン樹脂組成物（CC-3）の製造)

充分に窒素置換した20リットル容量のオートクレーブ中に、シリカ担持メ10 チルアルミノキサンをアルミニウム換算で20mmol入れ、ヘプタン500m1に懸濁させた。次いで、その懸濁液に、ジメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペントジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド54mg（0.088mmol）をトルエン溶液として加えた後、次いで、トリイソブチルアルミニウム（80mmol25 ）を加え、30分攪拌して触媒懸濁液とした。

充分に窒素置換した内容積20リットルのオートクレーブに、プロピレン5kgと水素3リットルを装入し、上記の触媒懸濁液を添加し、3.0～3.5MPaの圧力下、70°Cで40分間バルクホモ重合を行った。ホモ重合終了後、

ベントバルブを開け、未反応のプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。上記のようにして得られたプロピレン系重合体部（P P-C-i）の収量は、2.05 kgであった。この重合体部（P P-C-i）は、MFR（ASTM D 1238, 230°C, 2.16 kg荷重）が36 g／10分であり、融点（T<sub>m</sub>）が158°Cであり、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が140,000であり、数平均分子量（M<sub>n</sub>）が70,000であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.0であった。さらに、重合体部の立体規則性は、mmmm分率が95.8%であり、2,1-挿入と1,3-挿入は共に検出されなかった。

充分に窒素置換した内容積20リットルのオートクレーブに、上記の触媒懸濁液を添加し、エチレンとプロピレンとの共重合を行った。すなわち、エチレン／プロピレン混合ガス（エチレン25モル%、プロピレン75モル%）を、重合器内の圧力が1 MPaとなるように重合器のベント開度を調節しながら連続的に供給し、70°Cで120分間重合を行った。少量のメタノールを添加することで重合反応を停止し、重合器内の未反応ガスをバージした。上記のようにして得られたエラストマー（E L-i）の収量は、0.65 kgであった。このエラストマー（E L-i）は、135°Cデカリン中で測定した極限粘度[η]が2.2 dl/gであり、エチレン含有量が75モル%であった。また、このエラストマー（E L-i）の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が195,000であり、数平均分子量（M<sub>n</sub>）が90,000であり、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.2であった。さらに、プロピレンモノマーに基づく2,1-挿入は検出されなかった。

#### （ポリオレフィン樹脂組成物の製造）

上記のようにして得られたプロピレン系重合体部（P P-C-i）と、エラストマー（E L-i）と、無機充填剤（C-i）【タルク、林化成（株）製、K-1（商標）、平均粒子径2 μm】と、Irganox 1010（商標）【酸化防止剤（チバガイギー社製）】と、Irgafos 168（商標）【酸化防止剤（チバガイギー社製）】と、アデカスタブ LA-52（商標）【ヒンダードアミン系光安定剤、分子量=847、旭電化社製】と、ステアリン酸カルシウムを表1dに示した配合でタンブラー型混合機にて混合した後、二軸押出機で溶融混練してペレッ

ト化した。

このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物（I）から、射出成形機〔（株）新潟鉄工所製、AN100〕を用いて平板（100mm×300mm×3mm厚）を射出成形し、フローマークを観察した。また、射出成形機〔東芝機械（株）製、IS100〕を用いて、ASTM試験片を射出成形し、各種物性を測定した。

結果を表1dに示す。

物性測定方法は次の通りである。

#### [引張特性]

引張特性は、ASTM D 638-84に準拠して引張試験を行って、引張伸びを下記の条件で測定した。

#### <試験条件>

試験片：ASTM D 638-84 No.1ダンベル

チャック間距離：114mm

温度：23°C

引張速度：10mm／分

#### [曲げ特性]

曲げ特性は、ASTM D-790に準拠して、下記の条件にて曲げ試験を行って曲げ弾性率を求めた。

#### <試験条件>

試験片：6.4mm（厚さ）×12.7mm（幅）×127mm（長さ）

スパン間：100mm

曲げ速度：2mm／分

測定温度：23°C

#### [アイゾット衝撃強度]

アイゾット衝撃強度は、ASTM D-256に準拠して、下記の条件にて衝撃試験を行って求めた。

#### <試験条件>

試験片：12.7 mm（幅）×6.4 mm（厚さ）×64 mm（長さ）

ノッチ：機械加工

測定温度：23°C

[光沢度]

5 光沢度は、ASTM D523に準拠して、入射角60度、検出角60度の条件で行った。

なお、フローマーク観察およびASTM試験に供した試験片の射出成形条件は、次の通りである。

<射出成形条件>

10 樹脂温度：230°C  
金型温度：40°C  
射出時間：5秒間  
保圧時間：5秒間  
冷却時間：25秒間

15 [実施例2d]

充分に窒素置換した内容積20リットルのオートクレーブに、プロピレン5 kgと水素3リットルを装入し、実施例1dで用いた触媒懸濁液を添加し、3.0～3.5 MPaの圧力下、70°Cで40分間バルクホモ重合を行った。ホモ重合終了後、ベントバルブを開け、未反応のプロピレンを重合器内圧力が常圧になるまで脱圧した。脱圧終了後、引き続いてエチレンとプロピレンとの共重合を行った。すなわち、エチレン/プロピレン混合ガス（エチレン25モル%、プロピレン75モル%）を、重合器内の圧力が1 MPaとなるように重合器のベント開度を調節しながら連続的に供給し、70°Cで60分間重合を行った。少量のメタノールを添加することで重合反応を停止し、重合器内の未反応ガスをページした。

上記のようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物(ii)の収量は、2.9 kgであった。この組成物中のプロピレン系重合体部（PP-C-ii）は、重量が2.10 kgであり、MFR（ASTM D 1238, 230°C, 2.1

6 kg 荷重) が 42 g / 10 分であり、融点 ( $T_m$ ) が 158 °C であり、重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 140,000 であり、数平均分子量 ( $M_n$ ) が 70,000 であり、 $M_w/M_n$  が 2.0 であった。さらに、プロピレン単独重合体部 (PP-C-ii) の立体規則性は、mmmm 分率が 95.7 % であり、2,1-5 插入と 1,3-插入は共に検出されなかった。この組成物中のエラストマー (EL-ii) は、重量が 0.70 kg であり、135 °C デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 2.3 dl/g であり、エチレン含有量が 78 モル % であった。また、このエラストマー (EL-ii) の重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 200,000 であり、数平均分子量 ( $M_n$ ) が 90,000 であり、 $M_w/M_n$  が 2.2 であった。さらに、プロピレンモノマーに基づく 2,1-插入は検出されなかった。

ここで、各段で得られた重合体の量、組成、分子量、立体規則性などの固定は、次のようにして行った。まず、ポリオレフィン樹脂組成物 (ii) を 150 °C の n-デカンで 2 時間熱処理し、室温まで冷却した後に析出した固体成分をろ過した。このとき得られた固体成分を、プロピレン系重合体部 (PP-C-ii) とした。また、ろ液を減圧下で濃縮・乾固して得られた成分をエラストマー (EL-ii) とした。それぞれの成分につき、従来の方法に従い、各種の分析を行った。

(ポリオレフィン樹脂組成物 (II) の製造)

上記のようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物 (ii) と、無機充填剤 (C-ii) [タルク、林化成 (株) 製、K-1 (商標)、平均粒子径 2 μm] と、Irganox 1010 (商標) [酸化防止剤 (チバガイギー社製)] と、Irgafos 168 (商標) [酸化防止剤 (チバガイギー社製)] と、アデカスタブ LA-52 (商標) [ヒンダードアミン系光安定剤、分子量 = 847、旭電化社製] と、ステアリン酸カルシウムを表 1 d に示した配合でタンブラー型混合機にて混合した後、二軸押出機で溶融混練してペレット化した。

このようにして得られたポリオレフィン樹脂組成物 (II) から、射出成形機 [(株) 新潟鉄工所製、AN100] を用いて平板 (100 mm × 300 mm × 3 m

m厚)を射出成形し、フローマークを観察した。

また、射出成形機〔東芝機械(株)製、IS100〕を用いて、ASTM試験片を射出成形し、各種物性を測定した。結果を表1dに示す。

[比較例1d]

5 (ポリオレフィン樹脂組成物の製造2d)

実施例1dにおいて、メタロセン化合物として、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロリド70mgを用いた以外は、実施例1dと同様にして、プロピレン系重合体部(PP-C-iii)、1.99kg、およびエラストマー(EL-iii)、0.66kgを得た。

10 上記のようにして得られたプロピレン系重合体部(PP-C-iii)は、MFR(ASTM D 1238, 230°C, 2.16kg荷重)が40g/10分であり、融点(Tm)が150°Cであり、重量平均分子量(Mw)が141,000であり、数平均分子量(Mn)が60,000であり、Mw/Mnが2.3であった。さらに、プロピレン単独重合体部の立体規則性は、mmmm分率が95.9%であり、2,1-挿入の割合が0.80%であり、1,3-挿入の割合が0.05%であった。

20 また、上記のようにして得られたエラストマー(EL-iii)は、135°Cデカリソ中で測定した極限粘度[η]が2.3dl/gであり、エチレン含有量が55モル%であった。また、このエラストマー(EL-iii)の重量平均分子量(Mw)が203,000であり、数平均分子量(Mn)が97,000であり、Mw/Mnが2.1であった。さらに、プロピレンモノマーに基づく2,1-挿入の割合が1.1%であった。

(ポリオレフィン樹脂組成物(III)の製造)

25 このプロピレン系重合体部(PP-C-iii)とエラストマー(EL-iii)を用いて、実施例1dと同様にして、ポリオレフィン樹脂組成物(III)を製造し、その物性を評価した。その結果を表1dに示す。

(比較例2d)

塩化マグネシウム担持チタン触媒(チーグラー・ナッタ触媒)を用いて製造

された市販のプロピレン・エチレンブロック共重合体[商品名 J 708、(株)グランドポリマー製]の物性は以下の通りである。

プロピレン・エチレンブロック共重合体のプロピレン単独重合体部の融点( $T_m$ )が160°Cであり、MFR (ASTM D 1238, 230°C、荷重2.16 kg)が40 g/10分であり、 $M_w/M_n$ が4.4であり、デカン可溶分量が11.5重量%であり、n-デカン可溶分の135°Cデカリル中で測定した極限粘度 [ $\eta$ ]が2.8 dl/gであった。また、デカン不溶部のポリマーの立体規則性は、mmmm分率が96.5%であり、2,1-挿入と1,3-挿入は共に検出されなかった。

このプロピレン系ブロック共重合体を用いて、実施例1dと同様にしてポリオレフィン樹脂組成物を製造し、その物性を評価した。結果を表1dに示す。

表1d

		実施例1d	実施例2d	比較例1d	比較例2d
ポリオレフィン樹脂組成物(CC-3)		[I]	[II]	[III]	
＜組成＞					
プロピレン系重合体(PP-C)	(wt%)	61	58	60	71
エラストマー	(wt%)	19	22	20	9
無機充填材[タルク]	(wt%)	20	20	20	20
Irganox 1010	(phr)	0.1	0.1	0.1	0.1
Irgafos 168	(phr)	0.1	0.1	0.1	0.1
ステアリン酸カルシウム	(phr)	0.1	0.1	0.1	0.1
アデカスタブ LA-52	(phr)	0.1	0.1	0.1	0.1
特性評価結果					
メルトフローレート	(g/10分)	38	41	40	40
引張伸び	(%)	>500	>500	>500	>500
曲げ弾性率	(Mpa)	1680	1620	1700	2000
アイソット衝撃強度(23°C)	(J/m)	55	58	58	40
フローマークの目立ち具合	(目視)	○	○	×	△～×
光沢度	(%)	84	85	75	78

(注1)フローマーク:全く見えないものを○、少し見えるものを△、完全に見えて目立つものを×で表示した。

(注2) 添加剤の単位(phr):プロピレン系重合体、エラストマー、無機充填材の合計量をベースとする。

以下にプロピレン系エラストマー (P B E R) に関する実施例を記載する。

### 15 [引張試験]

#### 1. 引っ張り弾性率;

I S K 6 3 0 1に準拠して、J I S 3号ダンベルを用い、スパン間: 30 mm、引っ張り速度: 30 mm/minで23°Cにて測定した。

## [ヘイズ (%) ]

厚さ 1 mm の試験片を用いて、日本電色工業（株）製のデジタル濁度計「N D H - 2 0 D」にて測定した。

[融点 (T<sub>m</sub>) およびガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) ]

5 D S C の吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を T<sub>m</sub> とする。

測定は、試料をアルミパンに詰め、100°C/分で 200°Cまで昇温し、200°Cで 5 分間保持したのち、100°C/分で -150°Cまで降温し、ついで 10°C/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。なお D S C 測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量 70 cal/g で除して求めることにより、結晶化度 (%) を求めることができる。  
10

## [極限粘度 [η] ]

135°C、デカリン中で測定した。

[M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>]

15 G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140°Cで測定した。

## [実施例 1 e]

(プロピレン系エラストマー (P B E R) (以下プロピレン・エチレン・ブテン共重合体と記載する場合がある) の合成)

20 充分に窒素置換した 2000 ml の重合装置に、833 ml の乾燥ヘキサン、1-ブテン 100 g とトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を常温で仕込んだ後、重合装置内温を 40°C に昇温し、プロピレンで系内の圧力を 0.76 MPa になるように加压した後に、エチレンで、系内圧力を 0.8 MPa に調整した。次いで、ジメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) フルオレニルジルコニウムジクロリド 0.001 mmol とアルミニウム換算で 0.3 mmol のメチルアルミノキサン (東ソー・ファインケム社製) を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 40°C、系内圧力を 0.8 MPa にエチレンで保ちながら 20 分間重合し、20 ml の  
25

メタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2 Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、46.4 gであり、極限粘度 $[\eta]$ が1.81 dl/gであった。

得られたポリマーについて測定した物性を表1eに示す。

5 [実施例2e]

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体の合成)

充分に窒素置換した2000mlの重合装置に、883mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン70gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を40°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.76 MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.8 MPaに調整した。次いで、ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロリド0.001mmolとアルミニウム換算で0.3mmolのメチルアルミノキサン(東ソー・ファインケム社製)を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温40°C、系内圧力を0.8 MPaにエチレンで保ちながら30分間重合し、20mlのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2 Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、53.1 gであり、極限粘度 $[\eta]$ が1.82 dl/gであった。

得られたポリマーについて測定した物性を表1eに示す。

20 [実施例3e]

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体の合成)

充分に窒素置換した2000mlの重合装置に、917mlの乾燥ヘキサン、1-ブテン50gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を70°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.76 MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.78 MPaに調整した。次いで、ジフェニルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニウムジクロリド0.002mmolとアルミニウム換算で0.6mmolのメ

チルアルミノキサン（東ソー・ファインケム社製）を接触させたトルエン溶液を重合器内に添加し、内温 70°C、系内圧力を 0.78 MPa にエチレンで保ちながら 30 分間重合し、20 ml のメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2 L のメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130°C、  
5 12 時間乾燥した。得られたポリマーは、67.6 g であり、極限粘度  $[\eta]$  が 1.42 dL/g であった。

得られたポリマーについて測定した物性を表 1 e に示す。

[実施例 4 e]

(プロピレン・エチレン・ブテン共重合体の合成)

充分に窒素置換した 2000 ml の重合装置に、859 ml の乾燥ヘキサン、  
1-ブテン 85 g とトリイソブチルアルミニウム (1.0 mmol) を常温で  
仕込んだ後、重合装置内温を 65°C に昇温し、プロピレンで系内の圧力を 0.  
76 MPa になるように加压した後に、エチレンで、系内圧力を 0.77 MPa  
に調整した。次いで、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチ  
15 ルシクロペンタジエニル) 2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニルジルコニ  
ウムジクロリド 0.002 mmol とアルミニウム換算で 0.6 mmol のメ  
チルアルミノキサン（東ソー・ファインケム社製）を接触させたトルエン溶液  
を重合器内に添加し、内温 65°C、系内圧力を 0.77 MPa にエチレンで保  
ちながら 30 分間重合し、20 ml のメタノールを添加し重合を停止した。脱  
圧後、2 L のメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下 130°C、  
20 12 時間乾燥した。得られたポリマーは、67.6 g であり、極限粘度  $[\eta]$   
が 1.42 dL/g であった。

得られたポリマーについて測定した物性を表 1 e に示す。

[比較例 1 e]

(結晶性プロピレン・エチレン・ブテン共重合体の合成)

減圧乾燥および窒素置換してある 1.5 リットルのオートクレーブに、常温  
でヘプタンを 675 ml 加え、続いてトリイソブチルアルミニウム（以下、T  
I B A と略す。）の 1.0 ミリモル/m1 トルエン溶液をアルミニウム原子に換

算してその量が 0.3 ミリモルとなるように 0.3 m l 加え、攪拌下にプロピレンを 28.5 リットル (25°C, 1 気圧)、1-ブテンを 10 リットル (25°C, 1 気圧) 插入し、昇温を開始し 60°C に到達させた。その後、系内をエチレンで 6.0 kg/cm<sup>2</sup> となるように加圧し、公知の方法で合成した公知の方法で合成した r a c -ジメチルシリレンービス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液 (0.0001 mM/m l) を 7.5 m l、(トリフェニルカルベニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレート) のトルエン溶液 (0.001 mM/m l) を 2.3 m l 加え、プロピレンとエチレンと 1-ブテンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対して r a c -ジメチルシリレンービス (2-メチル-4-フェニル-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドが 0.001 ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ボレートが 0.003 ミリモル/リットルであった。

重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を 6.0 kg/cm<sup>2</sup> G に保持した。重合を開始して 15 分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水 1 リットルに対して濃塩酸 5 m l を添加した水溶液」を 1 : 1 の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で 2 回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を 3 倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部 (共重合体) を濾過により採取した。窒素流通下、130°C、350 mmHg で 12 時間乾燥した。以上のようにして得られたプロピレン・ブテン・エチレン共重合体の収量は 24 g であり、135°C デカリン中で測定した極限粘度 [η] は 1.9 dl/g であった。

得られたポリマーについて測定した物性を表 1 e に示す。

表1e.

項目	実施例1e	実施例2e	実施例3e	実施例4e	比較例1e
プロピレン系エラストマー[PBER] (アイソタクティックプロピレン・エチレン・ブテン共重合体)					
C2(mol%)	17	13	18	10	10
C4(mol%)	9	7	10	17	15
C3/C2(モル比)	81/19	86/14	80/20	88/12	88/12
[η](dl/g)	1.81	1.82	1.42	1.78	1.9
Tm(°C)	観測されない	観測されない	観測されない	観測されない	観測されない
Tg(°C)	-27.6	-26.9	-29.3	-23.9	-25.1
Mw/Mn	2.2	2.1	2.2	2.1	2.4
引っ張り弾性率(YM)(Mpa)	2	10	7	10	42
透明性(Haze)(%)	5	5	7	9	19

### 産業上の利用可能性

本発明のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体およびプロピレン・1-ブテンランダム共重合体を含むポリプロピレン組成物（CC-2、CC-3）によって得られるシートまたはフィルムは、透明性、柔軟性およびヒートシール性のバランスに優れ、また延伸フィルムは収縮特性に優れるため、食品等の包装用シートまたはフィルムとして好適に利用できる。

本発明に係るプロピレン・1-ブテンランダム共重合体およびプロピレン・1-ブテンランダム共重合体を含むポリプロピレン組成物（CC-2、CC-3）から得られるシートまたはフィルムは、透明性、柔軟性、耐ブロッキング性、ヒートシール性に優れている。特に低温でもヒートシールすることができる。特に低温でもヒートシールすることができるとともに、ヒートシール強度も優れている。さらにこのフィルムは、長期間保管した場合でも、そのヒートシール温度が経時変化せず、安定したヒートシールの作業が確保される。さらに、上記シートまたはフィルムを延伸して得られる延伸フィルムは、ヒートシール性、耐ブロッキング性、収縮特性に優れている。

また本発明に係るシートまたはフィルム、延伸フィルムは、透明性、耐スクランチ性、耐ブロッキング性などにも優れており、高速包装することができる。

従って、食品包装、充填包装、繊維包装などの用途に好適に用いられる。

本発明の隣り合わない2つの位置に置換基を導入したシクロペンタジエニ

ル基とフルオレニル基をアリール基置換炭素原子により架橋した配位子を有する遷移金属化合物はオレフィン重合用触媒成分として新規かつ有用である。当該遷移金属化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いることにより、高分子量のオレフィン系共重合体を製造する方法を与える。

5 本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物（CC-3）は、特定のプロピレン系重合体（PP-C）とエラストマー（EL）を特定割合で含有しているので、引張強度、曲げ弾性、耐衝撃性のバランスに優れた機械強度物性を有し、かつフローマークが発生しにくく、発生しても目立たず、外観に優れる高光沢度の成形品（射出成形品を含む）を提供することができる。

10 本発明に係るポリオレフィン樹脂組成物は、上記の特徴を生かして射出成形品をはじめとする各種成形品製造の際に、好適に利用することができる。

## 請求の範囲

1.

(1) プロピレンから導かれる単位を60～90モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を10～40モル%の量で含有し、

5 (2)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定から求められるトリアッドアイソタクティシティーが85%以上97.5%以下であり、

(3) ゲルパーキュレーションクロマトグラフィー(GPC)により求められる分子量分布( $M_w/M_n$ )が1～3の範囲にあり、

10 (4) 135°C、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2 dl/gであり、

(5) 示差走査型熱量計により測定した融点( $T_m$ )が40～120°Cの範囲にあり、

(6) 該融点 $T_m$ と、1-ブテン構成単位含量M(モル%)との関係が、

$$146 \exp(-0.022M) \leq T_m \leq 125 \exp(-0.032M)$$

15 であることを特徴とするプロピレン・1-ブテンランダム共重合体(PBR)。

2.

(1) (a) プロピレンから導かれる単位を50～85モル%の量で、

(b) 1-ブテンから導かれる単位を5～25モル%の量で、

20 (c) エチレンから導かれる単位を10～25モル%の量で含有し、

かつプロピレン含量/エチレン含量(モル比) = 89/11～70/30  
であり

JIS 6301に準拠して測定した引っ張り弾性率(YM)が、40 MPa  
以下であることを特徴とするプロピレン系エラストマー(PBER)。

25

3.

ポリプロピレン(PP-A)；5～95重量%と、下記のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体(PBR)；95～5重量%とからなるポリプロピレン組

### 成物

プロピレン・1-ブテンランダム共重合体（PBR）：

(1) プロピレンから導かれる単位を60～90モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を10～40モル%を含有し、

5 (2)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定から求められるトリアッドアイソタクティシティーが85%以上97.5%以下であり、

(3) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（GPC）により求められる分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が1～3の範囲にあり、

10 (4) 135°C、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2 dl/g であ  
り、

(5) 示差走査型熱量計により測定した融点（T<sub>m</sub>）が40～120°Cの範囲にあり、

(6) 該融点T<sub>m</sub>と、1-ブテン構成単位含量M（モル%）との関係が、

$$146 \exp(-0.022M) \leq T_m \leq 125 \exp(-0.032M)$$

15 であることを特徴とするプロピレン・1-ブテンランダム共重合体。

4.

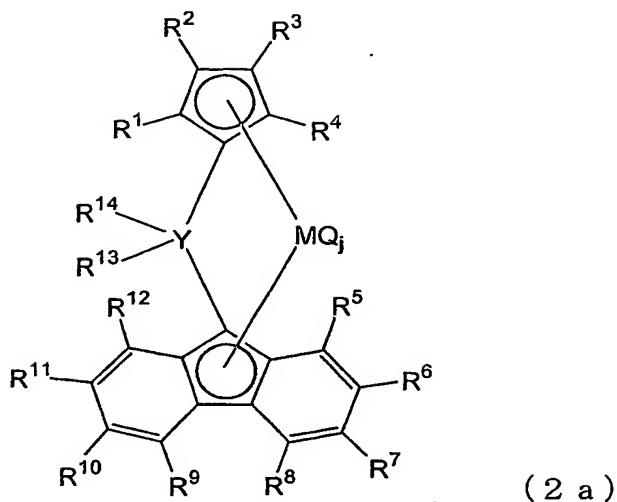
請求項3記載のポリプロピレン組成物からなるシートまたはフィルム。

20 5.

請求項4記載のシートまたはフィルムを少なくとも一方向に延伸して得られる延伸フィルム。

6.

25 下記一般式（2a）で表されることを特徴とする遷移金属化合物（2a）；



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は水素であり、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>14</sup>はアリール基であり、R<sup>13</sup>とR<sup>14</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)。

7.

前記一般式(2a)におけるR<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>が同時にアリール基であることを特徴とする、請求項6記載の遷移金属化合物(3a)。

15

8.

- (A) 遷移金属化合物(2a)または(3a)と、
- (B) (B-1) 有機金属化合物、
- (B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、

(B-3) 遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、  
とから選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒。

## 9.

5 プロピレン系重合体(P.P-C)と下記のエラストマー(EL-1)ないし  
(EL-4)から選ばれる少なくとも1種のエラストマーとを含んで成り、エ  
ラストマー(EL-1)ないし(EL-4)が下記のメタロセン触媒も用いて  
得られることを特徴とするポリオレフィン樹脂組成物であって、プロピレン系  
重合体(P.P-C)とエラストマーとの重量割合が(P.P-C)100重量部に  
10 対して、エラストマーが10重量部以上であることを特徴とするポリオレフィ  
ン樹脂組成物；

エラストマー(EL-1)が、

I) プロピレンとエチレンとのランダム共重合体であって、プロピレンとエチ  
レンに由来する構成単位のモル比が80/20から20/80の範囲にあり、  
15 II) 極限粘度[η]が1.5 dl/g以上であり、  
III) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重  
量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0  
～3.5の範囲にあり、  
IV)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピ  
20 レンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合が1.0モル%以下であ  
る。

エラストマー(EL-2)が、

I) エチレンと炭素数4～20のα-オレフィンとのランダム共重合体であつ  
て、エチレンとα-オレフィンに由来する構成単位のモル比が80/20から  
25 20/80の範囲にあり、  
II) 極限粘度[η]が1.5 dl/g以上であり、  
III) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重  
量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.0

～3.5の範囲にあり、

IV)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる全 $\alpha$ -オレフィン構成単位中の $\alpha$ -オレフィンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合が1.0モル%以下である。

5 エラストマー(EL-3)が、

I) プロピレンと炭素数4～20 $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体であって、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位のモル比が80/20から20/80の範囲にあり、

II) 極限粘度[η]が1.5dl/g以上であり、

10 III) ゲルパーキュイションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が1.0～3.5の範囲にあり、

IV)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピレンモノマーの2,1-挿入に基づく異種結合の割合が1.0モル%以下であ

15 り

V) DSCで測定した融点( $T_m$ )が150°C以下または観測されない。

エラストマー(EL-4)が、

I) エチレン、プロピレンおよび炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなるランダム共重合体であって、プロピレンと $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位のモル比が80/20から20/80の範囲にあり、

II) エチレンとプロピレンに由来する構成単位(EP)に対する炭素数4～20の $\alpha$ -オレフィンに由来する構成単位(OL)のモル比[(EP)/(OL)]が99/1から20/80の範囲にあり、

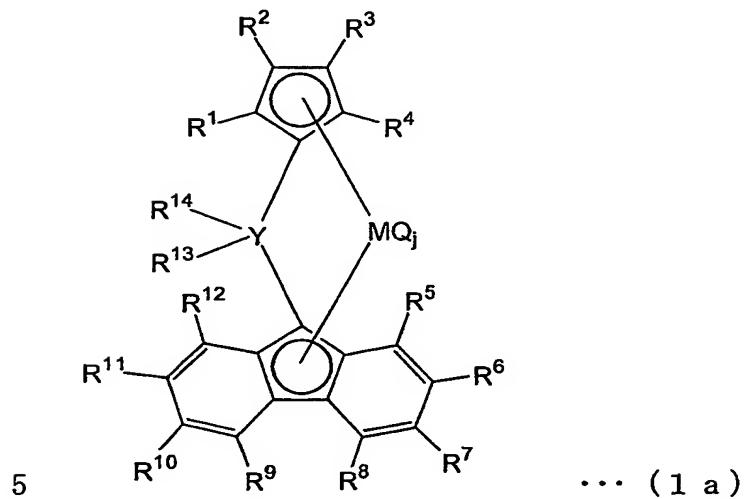
III) 極限粘度[η]が1.5dl/g以上であり、

25 IV) ゲルパーキュイションクロマトグラフィー(GPC)により測定した重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が1.0～3.5の範囲にあり、

V)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルから求められる全プロピレン構成単位中のプロピ

レンモノマーの 2,1-挿入に基づく異種結合の割合、および全  $\alpha$ -オレフィン構成単位中の  $\alpha$ -オレフィンモノマーの 2,1-挿入に基づく異種結合の割合が各々 1.0 モル%以下であり、

メタロセン触媒が下記一般式 (1 a)

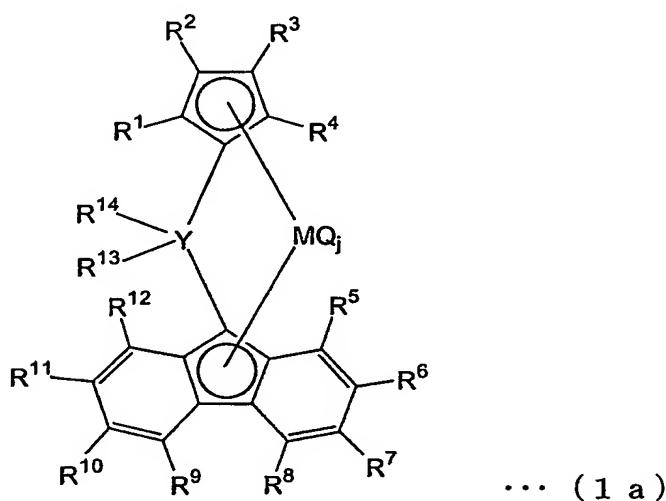


(式中、R<sup>3</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は水素、炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sup>5</sup>からR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>13</sup>とR<sup>1</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよい。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一または異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。)

で表される遷移金属化合物 (1 a) と、(1 b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および／または (2 b) 前記遷移金属化合物 (1 a) と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により (c) 有機アルミニウム化合物とを含む。

## 10.

請求項 1 記載のプロピレン・1-ブテン共重合体が、下記一般式（1 a）で表される遷移金属化合物と、（1 b）有機アルミニウムオキシ化合物、および／または（2 b）前記遷移金属化合物（1 a）と反応してイオン対を形成する化合物と、所望により（c）有機アルミニウム化合物とを含むオレフィン重合触媒存在下に、プロピレンと1-ブテンを共重合させることにより得られるこ<sup>5</sup>とを特徴とするプロピレン・1-ブテン共重合体；



（式中、R<sup>3</sup>は炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は水素、  
10 炭化水素基、ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよい。  
R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は水素、炭化水素基、  
ケイ素含有基から選ばれ、それぞれ同一でも異なっていてもよく、R<sup>5</sup>か  
らR<sup>12</sup>までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>13</sup>とR<sup>1</sup>  
<sup>4</sup>はそれぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに結合して環を形成してもよ  
い。Mは第4族遷移金属であり、Yは炭素原子であり、Qはハロゲン、炭化水  
素基、アニオン配位子または孤立電子対で配位可能な中性配位子から同一また  
は異なる組合せで選んでもよく、jは1～4の整数である。）。

## 1 1.

結晶性ポリプロピレン層（I）と、この結晶性ポリプロピレン層（I）の少なくとも片面上に積層されたポリプロピレン組成物層（II）とからなり、該ポリプロピレン組成物（C C - 2）は、結晶性ポリプロピレン（P P - A）；0～95重量%と、下記のプロピレン・1-ブテンランダム共重合体（P B R）；5～100重量%とからなることを特徴とするポリプロピレン複合フィルム  
プロピレン・1-ブテンランダム共重合体（P B R）：

(1) プロピレンから導かれる単位を60～90モル%の量で、1-ブテンから導かれる単位を10～40モル%を含有し、

10 (2)  $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定から求められるトリアッドアイソタクティシティーが85%以上97.5%以下であり、

(3) ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（G P C）により求められる分子量分布（M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>）が1～3の範囲にあり、

15 (4) 135°C、デカリン中で測定される極限粘度が0.1～1.2 dl/gで  
あり、

(5) 示差走査型熱量計により測定した融点（T<sub>m</sub>）が40～120°Cの範囲  
にあり、

(6) 該融点T<sub>m</sub>と、1-ブテン構成単位含量M（モル%）との関係が、

$$146 \exp(-0.022M) \geq T_m \geq 125 \exp(-0.032M)$$

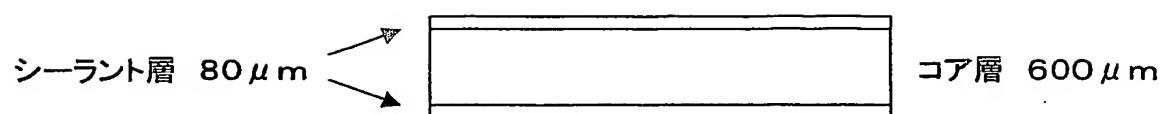
20 であることを特徴とするプロピレン・1-ブテンランダム共重合体。

## 1 2.

請求項11記載のポリプロピレン複合フィルムを少なくとも一方向に延伸  
して得られる延伸フィルム。

1 / 1

図 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16972

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F210/06, C08L23/10, C08J5/18, C07C17/00, C08F4/64,  
B32B27/32// (C08F210/06, C08F210:08), C07F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F10/00-10/14, C08F110/00-110/14, C08F210/00-210/18,  
C08L23/00-23/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-283343 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96), Examples 2, 3, 5, 6 (Family: none)	1 3-5, 10-12
Y	JP 8-208909 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 13 August, 1996 (13.08.96), Claims; Par. No. [0173] & EP 716121 A1 & KR 190429 B1 & US 5998039 A & CN 1139130 A	3-5, 11, 12
X	JP 2000-198892 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 18 July, 2000 (18.07.00), Claims; example 2 (Family: none)	2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
15 March, 2004 (15.03.04)

Date of mailing of the international search report  
30 March, 2004 (30.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16972

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-510358 A (Fina Research, S.A.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims; examples; Fig. 2 & CN 1346373 A & US 6515086 B1 & WO 00/49029 A1	6-8
Y		10
X	WO 01/27124 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 19 April, 2001 (19.04.01), Claims; page 27, compound No. 201 & CN 1327448 A & EP 1138687 A1 & KR 2001086089 A	6-8
Y		10
X	JP 2003-49044 A (Grand Polymer Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claims; Par. Nos. [0147] to [0148] (Family: none)	9
Y	WO 99/02569 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD), 21 January, 1999 (21.01.99), Claims; examples 9 to 12 & US 6184317 B1 & US 6380125 B1	9
Y	JP 37-8483 B1 (Farbwerke Hoechst AG. Vormak Meister, Lucius und Bruning), 17 July, 1962 (17.07.62), Claims (Family: none)	9
A	JP 8-176218 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; examples & EP 669348 A1 & SG 63595 A1 & US 5830968 A	1-12
A	JP 62-119212 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 30 May, 1987 (30.05.87), Claims; examples (Family: none)	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/16972

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:

because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2.  Claims Nos.:

because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3.  Claims Nos.:

because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/16972

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet(1)

The following four inventions are found in this international application:

1. Claims 1, 3-5, 10-12

These claims relate to a propylene/1-butene random copolymer which comprises 60 to 90 mole% of propylene units and 10 to 40 mole % of 1-butene units and satisfies specific requirements as to triad isotacticity, molecular weight distribution, limiting viscosity and melting point as well as specific relationship between melting point and 1-butene unit content; a composition containing the same, and use thereof,

2. Claim 2

This claim relates to a propylene elastomer satisfying specific requirements as to propylene/ethylene content ratio and tensile modulus,

3. Claims 6-8

These claims relate to transition metal compounds having specific structure and catalysts for olefin polymerization containing the same, and

4. Claim 9

This claim relates to a polyolefin resin composition which comprises a propylene polymer and at least one of the four elastomers satisfying specific requirements as to limiting viscosity, molecular weight distribution and content of the nonstereoregular portions due to 2,1-incorporation of propylene monomer.

These four inventions are not considered as relating to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F210/06, C08L 23/10, C08J 5/18, C07C 17/00, C08F 4/64, B32B 27/32 //  
(C08F 210/06, C08F210:08), C07F 7/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl<sup>7</sup>, C08F 10/00-10/14, C08F 110/00-110/14, C08F210/00-210/18, C08L 23/00-23/36

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-283343 A (三井石油化学工業株式会社), 1996. 10. 29, 実施例2, 3, 5, 6, (ファミリーなし)	1
Y		3-5, 10-12
Y	JP 8-208909 A (三井石油化学工業株式会社), 1996. 08. 13, 特許請求の範囲, 【0173】 &EP 716121 A1 &KR 190429 B1 &US 5998039 A &CN 1139130 A	3-5, 11, 12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15. 03. 2004	国際調査報告の発送日 30. 3. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小出 直也	4 J 9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C(続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-198892 A (三井化学株式会社), 2000. 07. 18, 特許請求の範囲, 実施例2 (ファミリーなし)	2
X	JP 2002-510358 A (フィナ・リサーチ・ソシエテ・アノニム), 2002. 04. 02, 特許請求の範囲, 実施例, 図2	6-8
Y	&CN 1346373 A &US 6515086 B1 &WO 00/49029 A1	10
X	WO 01/27124 A1 (三井化学株式会社), 2001. 04. 19, 請求の範囲, 27頁No. 201の化合物	6-8
Y	&CN 1327448 A &EP 1138687 A1 &KR 2001086089 A	10
X	JP 2003-49044 A (株式会社グランドポリマー), 2003. 02. 21, 特許請求の範囲, 【0147】 - 【0148】 (ファミリーなし)	9
Y	WO 99/02569 A1 (THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND STANFORD), 1999. 01. 21, Claims, Example 9-12 &US 6184317 B1 &US 6380125 B1	9
Y	JP 37-8483 B1 (ファルプウェルケ、ヘキスト、アクチエンゲゼルシャフト、フォルマルス、マイステール、ルチュウス、ウント、ブリュニング), 1962. 07. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9
A	JP 8-176218 A (住友化学工業株式会社), 1996. 07. 09, 特許請求の範囲, 実施例 &EP 669348 A1 &SG 63595 A1 &US 5830968 A	1-12
A	JP 62-119212 A (三井石油化学工業株式会社), 1987. 05. 30, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12

## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第 1 ページの 2 の続き）

法第 8 条第 3 項（P C T 1 7 条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第 1 ページの 3 の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

別紙参照。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかつた。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付のあつた次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。  
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。

この国際出願には、次の4つの発明が含まれている。

1. 請求の範囲1, 3-5, 10-12

これらは、プロピレン単位を60~90モル%、1-ブテン単位を10~40モル%含有し、トリアッドアイソタクティシティー、分子量分布、極限粘度、融点及び融点と1-ブテン構成単位含量の関係がそれぞれ特定の条件を満足するプロピレン・1-ブテンランダム共重合体と、その組成物、用途に関する。

2. 請求の範囲2

これは、プロピレン含量/エチレン含量比、引張弾性率が特定の条件を満足するプロピレン系エラストマーに関する。

3. 請求の範囲6-8

これらは、特定の構造を有する遷移金属化合物及びそれを成分とするオレフィン重合用触媒に関する。

4. 請求の範囲9

これは、プロピレン系重合体と、極限粘度、分子量分布、プロピレンモノマーの2, 1-挿入に基づく異種結合の割合が特定の条件を満足する4種のエラストマーの少なくとも一種とを含むポリオレフィン樹脂組成物に関する。

これら4つの発明は、单一の一般的発明概念を形成するように連関している一群の発明であるとは認められない。